

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

**Modelagem e Construção de Gaseificador de Leito
Fluidizado Borbulhante de Bancada Operando com
Misturas e suas Implicações na Aglomeração do Leito**

Autor: **Francisco Regis Machado Nascimento**
Orientador: **Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**
Coorientador: **Prof. Dr. José Carlos Escobar Palácio**

Itajubá, Março de 2020.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

Francisco Regis Machado Nascimento - 2016101868

**Modelagem e Construção de Gaseificador de Leito
Fluidizado Borbulhante de Bancada Operando com
Misturas e suas Implicações na Aglomeração do Leito**

**Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Doutor em
Ciências em Engenharia Mecânica.**

Março de 2020

Itajubá, MG

Sumário

Índice de figuras	7
Índice de Tabelas	11
AGRADECIMENTOS	14
Nomenclatura.....	16
Subscritos	24
Letras Gregas.....	25
Resumo	26
Abstract.....	27
Capítulo 1	28
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	28
1.1. OBJETIVO GERAL	33
1.2. OBJETIVOS Específicos.....	34
1.3. Conteúdo	34
Capítulo 1	34
Capítulo 2	34
Capítulo 3	35
Capítulo 4	35
Capítulo 5	36
Capítulo 6	36
Capítulo 2	37
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
REVISÃO E ESTADO DA ARTE DE GASEIFICADORES DE LEITO FLUIDIZADO DE BANCADA EM NÍVEL MUNDIAL	37
Estado da arte da gaseificação em leito fluidizado de bancada.....	39
aglomeração e colapso do leito – Estado da arte	63
Aspectos gerais da aglomeração e mecanismos de formação de aglomerados	65
Experiências na aglomeração e características da perda de fluidização do leito.....	69
Detecção da Aglomeração	73
Identificação da tendência à aglomeração e métodos de detecção	74
Testes de fusão de cinzas – norma astm 1857-04.....	75
Análise térmica e mecânica das cinzas	75

Análise térmica diferencial (dta) e análise termogravimétrica (tga)	76
Avaliação do combustível teórico com base nos índices de componentes.....	77
Métodos de identificação da aglomeração.....	79
Avaliação da queda de pressão – método linear.....	79
avaliação da queda de pressão – método não linear	81
Medição da temperatura – perfil axial de temperatura	82
Efeitos catalíticos dos elementos metálicos envolvidos na aglomeração.....	88
FORMAÇÃO DE ESCÓRIA	90
Capítulo 3	92
3.1 MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO PARA MISTURAS DE AR, VAPOR E OXIGÊNIO COMO AGENTES DE GASEIFICAÇÃO CONSIDERANDO A ENTALPIA DO VAPOR SUPERAQUECIDO.	92
3.2 BALANÇO DE MASSA E ENERGIA.....	93
3.3 MODELO de equilíbrio químico – minimização da Energia de Gibbs.....	95
3.4 CÁLCULO DA ENTALPIA DO VAPOR SUPERAQUECIDO	100
3.5 EFICIÊNCIA A FRIO E PODER CALORÍFICO	100
3.6 METODOLOGIA DA MODELAGEM.....	102
3.7 Resultados da VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS EXPERIMENTAIS	105
3.8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
3.8.1 Resultados do efeito da razão vapor biomassa SB com ar na concentração volumétrica de hidrogênio	109
3.8.2 Resultados do efeito do vapor superaquecido e da razão vapor biomassa SB no poder calorífico inferior do gás	115
3.8.3 Resultados do efeito da variação da razão biomassa na temperatura de gaseificação	118
3.8.4 Resultados do efeito da entalpia do vapor introduzido na eficiência a frio CGE do gaseificador para vários SB	121
3.8.5 Resultados do efeito do vapor superaquecido e das razões vapor biomassa SB nas razões H_2 / CO	125
Capítulo 4	128
4.1 METODOLOGIA DE PROJETO DE GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULANTE	128

4.2 METODOLOGIA UTILIZADA E VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	129
4.2.1 Velocidade mínima de fluidização	131
4.2.2 Cálculo da expansão do leito	138
4.3 resultados da Análise de sensibilidade em relação aos parâmetros de projeto...	141
4.4. PROJETO EXECUTIVO e resumo dos resultados do projeto do GLFB	144
4.5 Montagem do Gaseificador	147
4.5.1 Etapas de montagem dos componentes principais do reator projetado	148
4.5.2.1 Montagem dos principais componentes de medição	150
4.5.2.2 Montagem dos componentes de medição do sistema de alimentação de ar jusante do superaquecedor.....	151
4.5.2.3 Montagem dos elementos de medição e controle para a resistência elétrica do leito fluidizado.....	153
4.5.2.4 Montagem dos componentes de controle e medição do sistema de entrada de Oxigênio.	154
4.5.2.5 Painel Elétrico e IHM – Programação de dados de Entrada e Saída	155
Capítulo 5.	158
AGLOMERAÇÃO DO LEITO.....	158
5.1 Introdução	158
5.2 PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DE CINZAS	163
5.4 Métodos de predição da aglomeração	165
5.5 CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO	166
5.6 MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DA AGLOMERAÇÃO	168
5.7 resultados da PREDIÇÃO DA AGLOMERAÇÃO COM O USO DO SOFTWARE FACTSAGE.....	169
5.9 EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES ALCALINAS E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE AGLOMERAÇÃO / DEFLUIDIZAÇÃO DURANTE A GASEIFICAÇÃO com AR EM LEITO FLUIDIZADO	185
5.10 ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	186
Capítulo 6	189
CONCLUSÕES	189
6.1 CONCLUSÕES DA PRIMERA PARTE – REVISÃO DE GASEIFICADORES DE LEITO FLUIDIZADO DE BANCADAS	189
6.2 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS - GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE.....	190
6.3 CONCLUSÕES REFERENTES À REVISÃO DA LITERATURA.....	191

6.4 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS sobre AGLOMERAÇÃO DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE.....	191
6.5 CONCLUSÕES SOBRE MODELAGEM COM VAPOR SUPERAQUECIDO CONSIDERANDO A ENTALPIA DO VAPOR.....	192
6.6 CONCLUSÕES AGLOMERAÇÃO DO LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE	193
REFERÊNCIAS	207
PUBLICAÇÕES	215
APÊNDICE	217
Resumo do esquema elétrico do projeto de automação do gaseificador e seus principais instrumentos de medição	241

Índice de figuras

Figura 1- Principais Universidades envolvidas na gaseificação de leito fluidizado de bancada cujas legendas são apresentadas conforme numeração abaixo:	39
Figura 2. Diagrama esquemático do sistema de escala de bancada de combustão em leito fluidizado conforme ROZAINEE et al., 2008.	41
Figura 3. Diagrama da planta em escala de Laboratório utilizada por De Andrés et al. (2011) - (1) Compressor; (2) Controlador de vazão; (3) Rotâmetro; (4) Alimentador; (5) Parafuso Alimentador; (6) Contentor de cinzas; (7) Bomba peristáltica; (8) Gaseificador; (9) Reator; (10) Ciclone; (11) Filtro quente; (12) Condensador; (13) Filtros de sílica gel e algodão; (14) Medidor de vazão; (15) Cromatógrafo.	44
Figura 4. Reator de leito fluidizado utilizado por (CALVO et al., 2012).	45
Figura 5. Gaseificador de Bancada de Leito Fluidizado para gaseificação de feno construído por (JUDEX et al., 2012).....	47
Figura 6. Diagrama esquemático das instalações utilizadas nos experimentos por (KARATAS; OLGUN; AKGUN, 2013).	50
Figura 7. Diagrama esquemático do sistema de gaseificação e os pontos de medição de temperatura; 1: ar comprimido, 2: GLP, 3: câmara de pré-aquecimento, 4: gaseificador, 5: alimentador tipo parafuso, 6: funil, 7: ciclone, 8: Filtro de alcatrão, 9: Analisador de gás, conforme KIM et al., 2013.	52
Figura 8 – Fotografia do banco experimental utilizado por (KIM et al., 2013).	53
Figura 9. Sistema de alimentação e gaseificador em leito fluidizado segundo (BROER et al., 2015).....	56
Figura 10. Sistema de alimentação pressurizado (1) e Gaseificador em leito fluidizado de 25 kg/h (2) por (BROER et al., 2015).....	56
Figura 11. O sistema de reator de leito fluidizado construído (a) e Geometria simulada do reator de leito fluidizado(b).	57
Figura 12. Gaseificador de bancada (a) utilizado por (PINTO et al., 2015)	59
Figura 13. Instalação Piloto (b) por (PINTO et al., 2015).....	60
Figura 14. Efeito da relação equivalente (ER) no rendimento do gás e na composição do gás em seco e livre de nitrogênio. Dados experimentais obtidos na instalação em bancada.	61
Figura 15. Efeito da vazão de vapor na geração de gás e na composição do gás em base seca livre de nitrogênio. Dados experimentais obtidos na instalação em bancada. Composição é apresentada em base seca livre de cinzas.....	61
Figura 16. Esquema do sistema de gaseificação de leito fluidizado em escala de laboratório (Sylvain Fremaux et al, 2015).	62
Figura 17. Leito adesivo e viscoso formado na superfície do leito fluidizado produto da fusão eutética Bartels, et al. (2008).	64
Figura 18. Principais mecanismos de aglomeração de partículas em sistemas de leitos fluidizados. Adaptado de (Bartels et al., 2008).	68
Figura 19. Perfil de queda de pressão e temperatura durante a combustão dos resíduos de azeitonas mediante leito fluidizado. Adaptado de Natarajan, et al. (1998)	70
Figura 20- Métodos Teóricos derivados da composição das cinzas.....	73
Figura 21. Curva de expansão térmica para dois materiais de areia in natura (Nua) e areia revestida de cinzas em mm em função da temperatura. Adaptado de Bartels, et al. (2008).	76
Figura 22. (a) Relação de óxidos alcalino-terrosos com os principais óxidos alcalinos das biomassas; (b) Representação das amostras de biomassa no diagrama ternário SiO ₂ -	78

Figura 23. Correlação entre o desvio padrão normalizado da pressão e tamanho de partícula em leito fluidizado. Adaptado de Shabaker, et al. (2001).	80
Figura 24. Flutuação de pressão em uma câmara de combustão de leito fluidizado durante a aglomeração. Adaptado de Chirone, (2006).	81
Figura 25. Desvio padrão das medições de pressão e temperatura com relação à queda de pressão e variações na temperatura interna do leito de fluidização. Adaptado de Nijenhuis, et al. (2007).	82
Figura 26. Perfil de temperatura do leito (A); variância da temperatura em relação às medidas efetuadas (B) e diferença da temperatura relativa (C) para um combustor de leito fluidizado até o colapso deste leito. Adaptado de Scala, (2006).	83
Figura 27. (a) Perfil de temperatura em °C do leito de fluidização em função do tempo de operação e (b) desvio padrão da temperatura do leito. Adaptado de Mac an Bhaird, et al. (2014).	85
Figura 28. Fotografia eletrônica mediante SEM dos aglomerados formados no processo de gaseificação da palha de trigo mediante leito borbulhante Mac an Bhaird, et al. (2014).	86
Figura 29. Fotografia eletrônica SEM do material de leito borbulhante diferentes temperaturas Yu, (2014).	87
Figura 30 – Fusão do óxido de cálcio em função da temperatura e pressão	91
Figura 31 – Esquema para prever a formação de fundidos sob diferentes Ca-Si em uma atmosfera de espécies de Potássio	91
Figura 32 - fluxograma Modelo de equilíbrio desenvolvido	104
Figura 33 - Concentração volumétrica de hidrogênio obtida na literatura (CAMPOY et al., 2009) e no trabalho atual.	106
Figura 34 - Concentração volumétrica de hidrogênio obtida na literatura (CAMPOY et al., 2009) e no presente trabalho.	106
Figura 35-comparação do presente modelo de monóxido de carbono e de saída os dados da literatura (DE SALES et al., 2017).	107
Figura 36 - Comparação do presente modelo de produção de hidrogênio e os dados da literatura (DE SALES et al., 2017).	108
Figura 37 - Influência de SB sobre a variação na concentração de gás quando a gaseificação com ar ER = 0,3 e vapor saturado a 143.7°C.	110
Figura 38 - Influência de SB sobre a variação na concentração de gás quando a gaseificação com Ar com e Vapor superaquecido T = 600°C	111
Figura 39 - Influência de SB sobre a variação na concentração de gás quando com gaseificação Oxigênio ER = 0,3 e vapor saturado 143.7°C P = 3 bar.	112
Figura 40 - Influência de SB sobre a variação na concentração de gás quando a gaseificação com oxigênio ER = 0,3 e vapor superaquecido na temperatura de 600°C P = 3 bar	112
Figura 41 - Concentração de Hidrogênio considerando entalpia do vapor para ar, oxigênio e vapor para várias razões vapor /biomassa SB.	113
Figura 42 - Influência da entalpia do vapor na temperatura de gaseificação com ar e vapor em várias razões de Equivalência ER.	114
Figura 43 - Influência da entalpia do vapor na concentração de hidrogênio para a gaseificação com ar e oxigênio SB=1.0 em várias razões de equivalência ER.	115
Figura 44 – Poder calorífico Inferior PCI para ER=0.3 mostrando a variação SB para gaseificação com misturas ar/ vapor e oxigênio/vapor sob várias temperaturas.	117
Figura 45 – Comparação entre gaseificação com ar e oxigênio variando-se a razão vapor biomassa considerando-se a gaseificação em várias razões de equivalência ER	118

Figura 46 - Gaseificação temperatura de ar e oxigênio gaseificação para diferentes relações de equivalência ER à temperatura de vapor de 143,7 P = 3 bar	119
Figura 47 - temperatura de gaseificação para o ar e o oxigênio de gaseificação para diferentes relações de equivalência ER à temperatura de vapor de 600° CP = 3 bar ...	119
Figura 48 - influência da entalpia do vapor na gaseificação com ar na temperatura de gaseificação para vários ER.....	120
Figura 49 - influência da entalpia do vapor na gaseificação com oxigênio na temperatura de gaseificação para vários ER.....	121
Figura 50 - influência da entalpia do vapor na CGE para gaseificação com ar e vários SB.	122
Figura 51 - influência da entalpia do vapor na CGE para gaseificação com oxigênio e vários SB.	123
Figura 52 - Eficiência de gás frio em várias SB durante diferente temperatura do vapor para o ar e oxigênio gaseificação.....	124
Figura 53 - Influência entalpia do vapor na razão H ₂ / CO para gaseificação com oxigênio e para diversos SB	125
Figura54 - Influência entalpia do vapor na razão H ₂ / CO para gaseificação com ar e para diversos SB	126
Figura55 - Influência da entalpia do vapor na razão H ₂ / CO para gaseificação ar com vários ER	126
Figura 56 - Influência da entalpia do vapor na razão H ₂ / CO para gaseificação oxigênio com vários ER	127
Figura 57 - Fluxograma das etapas de projeto do GLFB adaptado de (HENRIQUE BORTONE NEVES, 2019)	130
Figura 58 – Fluxograma para cálculo do leito expandido. Fonte: Adaptado de (Fogler & Brown, 1981).....	139
Figura 59 – Variação da velocidade mínima de fluidização conforme o diâmetro da partícula utilizada.	140
Figura 60 – Variação de potência térmica em função da entalpia da entalpia do vapor introduzido. entregue pelo gaseificador conforme relação SB e a influência	141
Figura 61- Variação da potência do gaseificador conforme variação de ER e da entalpia do vapor introduzido.....	142
Figura 62 – Potência térmica gerada para vários ER em função da razão vapor biomassa SB	143
Figura 63 – Variação da potência térmica entregue pelo gaseificador para vários ER no caso de gaseificação com oxigênio.....	143
Figura 64 - Desenho de Conjunto do Gaseificador Projetado e Construído	146
Figura 65 – GLFB projetado e construído utilizando modelo de equilíbrio químico desenvolvido em fase de montagem	147
Figura 66- Gaseificador de bancada de leito fluidizado para operação com biomassa	148
Figura 67 - Equipamento Leco de Análise de Fusão de cinzas	149
Figura 68- Medidor de vazão 2.....	149
Figura 69 - Medidor de vazão 4.....	149
Figura 70- Trocador de Calor	150
Figura 71-Sistema de Análise de Gases ABB	150
Figura 72- Montagem do superaquecedor de vapor	151
Figura 73- Pré-montagem do orifício integral sobre o superaquecedor.	151
Figura 74 -Montagem Finalizado Compressor - Superaquecedor.....	152
Figura 75 - Pré-montagem dos elementos da alimentação de ar	153

Figura 76- Entrada do termopar para medição de temperatura no forno de aquecimento.	154
Figura 77 - Montagem dos elementos de controle e medição para gaseificação com oxigênio	155
Figura 78 – Visão geral da parte interna do painel elétrico	155
Figura 79 – Detalhe da tela de alarmes decorrentes do funcionamento do equipamento	156
Figura 80 – Detalhe CLP e controlador	156
Figura 81 – Tela de comando dos aquecedores	157
Figura 82 – Comportamento ácido Base de Lewis dos principais óxidos presentes nas cinzas	163
Figura 83 - Reações de transformações secundárias propostas por Bostrom et al [95]	164
Figura 84 (a) Resultados de modelagem reportados por Moseley (b) Resultados de modelagem reportados por Seville, a linha representa os resultados modelados.	169
Figura 85 – Processo de formação de aglomerados em duas etapas	171
Figura 86 – Factsage FT Oxid data-base – Linhas <i>liquidus</i> do diagrama ternário CaO-K ₂ O-SiO ₂	173
Figura 87 – Canto superior do diagrama de fases do sistema ternário K ₂ O – CaO – SiO ₂	174
Figura 88 – Diagrama de fases considerando as fases presentes conforme temperaturas	175
Figura 89 – Diagrama de fases CaO – SiO ₂ mostrando a relação molar para o bagaço de cana utilizado.	177
Figura 90 – Diagrama de fases K ₂ O – SiO ₂ conforme bagaço de cana utilizado. 5.8 EFEITO DA GASEIFICAÇÃO COM VAPOR SUPERAQUECIDO NA AGLOMERAÇÃO DO LEITO CONSIDERANDO K ₂ O – H ₂ O UTILIZANDO O SOFTWARE FACT SAGE	178
Figura 91 – Diagrama de fases vapor superaquecido e óxido de potássio considerando a relação molar em função da razão vapor biomassa SB.	181
Figura 92 – Interação de vapor superaquecido com óxido de sódio considerando as temperaturas de gaseificação.	182
Figura 93 – Diagrama de fases para SiO ₂ /K ₂ O	183
Figura 94 – Diagrama de fases Dióxido de Silício e óxido de Cálcio considerando a região de gaseificação e formação de compostos sólidos.	184
Figura 95 – Diagrama de fases CaO – K ₂ O mostrando a formação de K ₂ O na fase líquida considerando a relação molar na faixa de operação para bagaço de cana.	184
Figura 96 – Composições das cinzas derivadas de materiais no diagrama K ₂ O – CaO – SiO ₂ e no diagrama (b) K ₂ O – CaO- Al ₂ O ₃ .	188
Figura 97 - Desenho esquemático do projeto de automação do gaseificador de leito fluidizado	242
Figura 98 – Lista de componentes do projeto de automação do gaseificador de leito fluidizado	243

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Principais resultados obtidos por (JUDEX et al., 2012) comparados com os dados da literatura e de plantas de gaseificação conhecidas.	48
Tabela 2. Valores obtidos para gaseificação com vapor	51
Tabela 3. Resultados obtidos por (KIM et al., 2013).	53
Tabela 4. Resultados obtidos no trabalho de Sun et al. (2013)	54
Tabela 5. Medições da composição do gás de produto como uma função da relação O/C.	58
Tabela 6. Temperatura inicial de aglomeração das biomassas consideradas testadas com diferentes materiais de leito fluidizado. Adaptado de Natarajan, et al. (1998)	69
Tabela 7. Resultados dos testes das biomassas e sinterização de cinzas no reator de combustão de leito fluidizado borbulhante de 1,0 MWth. Adaptado de Llorente, (2005).	78
Tabela 8 - Comparativo de resultados previstos no modelo com os dados experimentais apresentado por Campoy et al.(CAMPOY et al., 2009)	105
Tabela 9 - Comparação de resultados previstos com dados experimentais de a literatura (DE SALES et al., 2017) variando-se os parâmetros de entrada ER, SO e OP.	107
Tabela 10– Valores das constantes K_1 e K_2 em diferentes estudos.	137
Tabela 11 - Diferentes formas de cálculo de U_{mf}	137
Tabela 12 – Resultados para a velocidade mínima de fluidização	138
Tabela 13– Tabela resumo da condição nominal de operação e dimensões do GLFB	144
Tabela 14 - Resumo da condição nominal de operação e dimensões do GLFB	145
Tabela 15- Composições dos principais óxidos presentes nas cinzas de bagaço de cana conforme (PAYÁ et al., 2018).....	159
Tabela 16 – Análise Imediata e Elemental de biomassas mostrando a composição das cinzas conforme (NATARAJAN, 1998) a fim de comparar aa composição de óxidos em resíduos do processamento.	161
Tabela 17 – Principais softwares disponíveis utilizados nos cálculos termodinâmicos de equilíbrio químico	166
Tabela 18 – Compostos de fase estável gerados no diagrama de fases $SiO_2 - K_2O$	176
Tabela 19 - Dados de Temperatura de fusão de óxidos.....	187

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora
Universidade Federal de Itajubá
Orientador

Prof. Dr. Jose Carlos Escobar Palácio
Universidade Federal de Itajubá
Coorientador

Prof. Dr. Silvio de Oliveira Junior
Universidade de São Paulo- USP
Convidado 1

Dra. Rafaela Reinaldo Frota
Petrobras S. A. - CENPES
Convidado 2

Prof. Dr. Rubenildo Vieira de Andrade
Universidade Federal de Itajubá
Convidado 3

Este trabalho é dedicado aos que acreditaram no meu potencial, meu pai Neylton Nascimento Santos (in memoriam) e aqueles irmãos que me apoiaram. Em especial às minhas filhas Alana e Yasmin por acreditarem no meu potencial.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Deus que nos dá o sentido da vida ... À minha família, em especial à minha irmã Denise pelo apoio indelével. Ao meu irmão Neylton, que me ajudou em momentos muito críticos e que apesar da distância me apoiou sempre acreditando no meu potencial.

Em especial ao meu coorientador Prof. Dr. José Carlos Escobar Palácio, sempre me mostrando os caminhos de Deus e que a verdadeira riqueza de um Homem versa na salvação de sua Alma.

Ao meu Orientador Electo Lora que não mediu esforços para me colocar de pé nos momentos de fraqueza e acreditou que poderíamos realizar este projeto de tamanha responsabilidade para a ciência e desenvolvimento do nosso país.

Ao Prof. Rubenildo pela paciência, conhecimento do assunto e rigorosidade nas correções bem como na colaboração e compreensão.

À Petrobras S.A. pela oportunidade de participação em um projeto de P&D de importância crucial para o desenvolvimento do Brasil e pelo apoio Financeiro.

À CAPES – Coordenação de Apoio ao Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro e na minha formação como Mestre e Doutor em Engenharia Mecânica.

Aos amigos e colegas que convivi ao longo desta jornada, em especial Henrique Bortone e Aldemar Martinez por todo o aprendizado técnico e pessoal. Fernando Dovichi e André Leandro de Souza pela colaboração nas dificuldades.

Aos meus amigos verdadeiros que cabem na palma da mão...Francisco Siqueira que foi mais que irmão. Prof. Dr. Arnaldo Reyes e Rene Lesme Jaén, pela oportunidade desta convivência aqui no Brasil. Diego Yepes, sempre pronto a ajudar e incentivar.

Dra. Rafaela Reinaldo – Cenpec Petrobras e Prof. Dr. Silvio de Oliveira – USP por ter aceitado fazer parte desta Banca e de avaliar criteriosamente o trabalho realizado, cujas observações foram fundamentais para que este trabalho fosse melhorado em todas as formas.

Débora Siqueira que me levantou no meio do caminho, uma grande Mulher sempre está à frente de um Homem.

Valesca Villas Boas por me acolher em momentos difíceis, pelo apoio incondicional e respeito, acreditando que o que foi plantado agora dará frutos em seu devido tempo.

*“Muitas são as aflições do justo, mas o
SENHOR os livra de todas, Salmos
34,19”*

Nomenclatura

Símbolo	Descrição
H ₂	Molécula de Hidrogênio
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Metano
C _x H _y	Hidrocarboneto Genérico
N ₂	Molécula de Nitrogênio
H ₂ O	Água
C ₂ H ₄	Etileno
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₆	Propeno
NH ₃	Amônia
HCN	Cianeto de Hidrogênio
H ₂ S	Ácido Sulfídrico
CS ₂	Dissulfeto de Carbono
HCl	Ácido Clorídrico
Cl	Cloro
Na	Sódio
K	Potássio
SO ₂	Dióxido de Enxofre
C ₆ H ₆	Benzeno
NO _x	Óxido de Nitrogênio Genérico
SO _x	Óxido de Enxofre Genérico
C	Átomo de Carbono
O ₂	Molécula de Oxigênio
S	Átomo de Enxofre
MJ	Mega joule
kmol	Quilomol
Nm ³	Normal metro cúbico
MPa	Mega pascal
MW _{th}	Megawatt térmico
m/s	Metro por segundo
mg	Miligrama
ppmv	Partes por milhão considerando o volume

vol.	Volume
kg	Quilograma
m	Metro
cm	Centímetro
m ³	Metro cúbico
cm/s	Centímetro por segundo
cm ²	Centímetro quadrado
m ²	Metro quadrado
N	Newton
kg/m ³	Quilograma por metro cúbico
m ³ /s	Metro cúbico por segundo
Pa. s	Pascal vezes segundo
Pa	Pascal
P	Fósforo
kJ	Quilo joule
mm	Milímetro
g/cm ³	Grama por centímetro cúbico
mg/Nm ³	Miligrama por normal metro cúbico
g/Nm ³	Grama por normal metro cúbico
kg/h	Quilograma por hora
Nm ³ /s	Normal metro cúbico por segundo
kW _t	Quilowatt térmico
atm	Atmosfera
k_r	Constante da taxa de reação
A	Termo pré-exponencial
E_a	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
Q_L	Vazão volumétrica total no leito
Q_e	Vazão volumétrica do ag. de gaseificação na fase densa (emulsão)
Q_b	Vazão volumétrica do ag. de gaseificação na fase de bolhas
A_b	Área do leito

U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização
U_s	Velocidade superficial do gás
°C	Grau Celsius
wt%	Porcentagem de massa
SiO ₂	Dióxido de Silício (sílica)
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio (Alumina)
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
MgO	Óxido de Magnésio
CaO	Óxido de Cálcio
K ₂ O	Óxido de Potássio
MnO ₂	Dióxido de Manganês
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
P ₂ O ₅	Pentóxido de Difósforo
ΔP	Perda de carga ou queda de pressão no leito
L	Altura do leito
ε	Porosidade do leito ou fração vazia
μ_g	Viscosidade absoluta ou dinâmica do fluido
D_{ef}	Diâmetro efetivo da partícula do leito
U_m	Velocidade superficial do fluido na pressão média
G	Taxa de vazão mássica do fluido
U_s	Velocidade superficial do fluido (coluna vazia da seção transversal)
ρ_g	Massa específica do fluido
S_v	Superfície específica
S_t	Área da superfície geométrica total da partícula do leito
d_s	Diâmetro da esfera com mesmo volume da partícula
V_p	Volume da partícula
\emptyset	Esfericidade da partícula
d_{pa}	Diâmetro da partícula do leito
x_i	Fração de massa das amostras coletadas entre duas peneiras
d_i	Média aritmética da abertura de duas peneiras adjacentes
d_p	Diâmetro médio das partículas do leito

ρ_p	Massa específica das partículas do leito
ε_{mf}	Porosidade na condição de mínima fluidização
Re_{mf}	Número de Reynolds na condição de mínima fluidização
F_g	Força gravitacional líquida
F_d	Força de arraste do fluido
ΔP_d	Queda de pressão devido à força de arraste do fluido
g	Aceleração da gravidade
Ar	Número de Arquimedes
Ga	Número de Galileo
Re	Número de Reynolds
D_b	Diâmetro da região do leito
U_t	Velocidade terminal
F_c	Força do campo gravitacional
a_c	Aceleração do campo gravitacional
m_p	Massa da partícula
F_e	Força de empuxo
ρ_f	Massa específica do fluido
F_{fluido}	Força de resistência de um fluido
F_a	Força de arrasto
A_c	Área característica (projetada) da partícula
C_d	Coeficiente de arrasto
v_r	Velocidade relativa da partícula
F_r	Força resultante
d_f	Diâmetro frontal ou diâmetro equivalente da seção transversal da bolha
y	Comprimento vertical ou comprimento perfurado da bolha
d_{vl}	Comprimento vertical da bolha
θ_w	Ângulo do efeito esteira
d_{b0}	Diâmetro inicial da bolha
n	Número de orifícios da placa
d_{bm}	Diâmetro máximo da bolha devido a total coalescência das bolhas
d_v	Diâmetro do volume equivalente médio da bolha

u_b	Velocidade de subida da bolha (na presença de mais bolhas)
u_{br}	Velocidade de subida de uma única bolha
V_w	Volume do efeito esteira
f_w	Fração do efeito esteira
W	Massa do material do leito
δ	Fração do volume do leito ocupado por bolhas
H	Altura do leito expandido
H_{mf}	Altura do leito na condição de mínima fluidização
H	Átomo de hidrogênio
O	Átomo de oxigênio
N	Átomo de nitrogênio
Cl	Átomo de cloro
P	Átomo de fósforo
η	Eficiência
T_{op}	Temperatura de operação
P_{op}	Pressão de operação
P_t	Potência térmica
\bar{h}_{comb}	Entalpia de formação da biomassa
M_{bio}	Massa molecular da biomassa
\bar{h}_f^0	Entalpia de formação do elemento x
x, y, z, w, v	Número de átomos dos elementos da biomassa
α	Conteúdo molar da umidade da biomassa
γ	Conteúdo molar do vapor d'água
δ	Conteúdo molar do nitrogênio
β	Conteúdo molar do ar
$a_1...a_7$	Coeficientes estequiométricos dos produtos da reação de gaseificação
MC	Percentual de umidade da biomassa em base úmida
M_{H_2O}	Massa molecular da água
A/C	Relação ar/combustível real
A/C_{est}	Relação ar/combustível estequiométrica
c_p	Calor específico a pressão constante

h	Entalpia
s	Entropia
\bar{g}	Função de Gibbs
k_1 e k_2	Constantes de equilíbrio
N	Número de mols
\dot{m}	Vazão mássica de biomassa
X_i	Fração molar do elemento i
M	Peso molecular
Q_{op}	Vazão volumétrica de projeto na condição de operação
P_N	Pressão na condição normal em atm
T_N	Temperatura na condição normal em Kelvin
K	Grau Kelvin
Q_N	Vazão volumétrica média na condição normal
Re_t	Número de Reynolds na condição da velocidade terminal
fb	Altura do <i>freeboard</i>
Υ	Ângulo da seção cônica
r	Raio da seção transversal da região do leito
R	Raio da seção transversal da região cilíndrica
H_{CO}	Altura da região cônica
D_c	Diâmetro principal do ciclone
a	Altura do bocal de entrada do ciclone
b	Largura do bocal de entrada do ciclone
v_{in}	Velocidade de entrada do gás no ciclone
Q	Vazão volumétrica do gás na entrada do ciclone
ΔP_L	Perda de carga no ciclone
ΔH	Parâmetro adimensional que depende do modelo do ciclone
P_{ex}	Potência do exaustor
N_v	Número de voltas do gás no interior do ciclone
E	Comprimento da entrada do gás no ciclone
d_c	Diâmetro de corte do ciclone
ΔP_b	Perda de carga no leito
d_{or}	Diâmetro do orifício do bico injetor
D_e	Diâmetro equivalente do leito

ΔP_D	Queda mínima de pressão no distribuidor para distribuição uniforme
d_i	Diâmetro de entrada do bico injetor
t_w	Espessura da parede do bico injetor
t	Espessura da placa de distribuição
C_{des}	Coefficiente de descarga
u_{or}	Velocidade do gás através do orifício do bico injetor
N_{or}	Número de orifícios por m ² da placa de distribuição
N_Z	Número de bicos injetores por unidade de área do leito
N_T	Número total de bicos injetores
h	Altura dos bicos injetores
H_w	Altura entre a entrada de gás no <i>plenum</i> e a placa de distribuição
D_{noz}	Diâmetro da tubulação de entrada do gás
ASH	Conteúdo de cinzas da biomassa
A / F	<i>Air Fuel</i>
$a_1...a_8$	Coefficiente estequiométrico da reação de produtos de gaseificação
C	Carbono
c	Calor específico
$c_1...c_7$	Coefficientes polinomiais
DME	Dimetil éter
ER	razão de equivalência
FT	Fischer Tropsch
\bar{g}	Função Gibbs
h	entalpia específica
H	hidrogênio
h_f^0	entalpia formação
k	Constante de equilíbrio
m	Massa
M	Massa molecular
MCI	motor de combustão interna
S	Enxofre
OP	Concentração de oxigênio

O	Oxigênio
PC	Pode Calorífico
PCI	Pode Calorífico Inferior
PCS	Pode Calorífico Superior
RMS	Erro quadrático médio
SB	Razão vapor/biomassa
S	Enxofre
s	entropia específica
TG	turbina a gás
U	Umidade da Biomassa
v	Número de átomos de enxofre contido na biomassa
X	Número de átomos de carbono contidos na biomassa
x	fração molar
$X_1 \dots X_n$	coeficientes estequiométricos
y	Número de átomos de hidrogênio contidos na biomassa
Y	Taxa de Geração de gás
w	Número de átomos de enxofre contido na biomassa
z	Número de átomos de oxigênio contido na biomassa

Lista de siglas e abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Alta Eficiência
ANN	<i>Artificial Neural Network</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AV	Alta Vazão
BTL-FT	<i>Biomass-to-Liquid with a Fisher-Tropsch process</i>
CFD	<i>Computacional Fluid Dynamics</i>
CGS	Centímetro, grama, segundo
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DIN	<i>Deutsche Institut für Normung</i>
DTA/TGA	Análise Térmica Diferencial combinada com termogravimétrica

ECT	<i>Electrical Capacitance Tomography</i>
ER	Razão de Equivalência
ESP	Precipitador Eletrostático
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FT	Fischer-Tropsch
GLF	Gaseificador de Leito Fluidizado
GLFB	Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante
GLFC	Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante
GNS	Gás Natural Sintético
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LDV	<i>Laser Doppler Velocimetry</i>
LFB	Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	Leito Fluidizado Circulante
LFD	Leito Fluidizado Duplo
NBR	Norma Técnica Brasileira
OP	Percentual de oxigênio
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PEPT	<i>Positron Emission Particle Tracking</i>
PG	Propósitos Gerais
PM _{2,5}	Particulados menores que 2,5 µm
S/B	Razão Vapor/Biomassa
TDH	<i>Transport Disengaging Height</i>
TDH _C	<i>Transport Disengaging Height</i> (zona de estouro das bolhas)
TDH _F	<i>Transport Disengaging Height</i> (zona acima do TDH _C)
TMA	Análise Termomecânica

Subscritos

<i>db</i>	<i>base seca</i>
<i>bio</i>	<i>biomassa</i>
<i>drybio</i>	<i>biomassa seca</i>
<i>c</i>	<i>combustão</i>
<i>c</i>	<i>carbono</i>
<i>st</i>	<i>estequiométrico</i>
<i>c</i>	<i>frio</i>
<i>g</i>	<i>gás</i>

<i>g</i>	<i>gaseificação</i>
<i>h</i>	<i>hidrogênio</i>
<i>Eu</i>	<i>Componente</i>
<i>j</i>	<i>produtos</i>
<i>l</i>	<i>líquido</i>
<i>lv</i>	<i>vapor líquido</i>
<i>m</i>	<i>massa</i>
<i>n</i>	<i>enxofre</i>
<i>o</i>	<i>oxigênio</i>
<i>pyro</i>	<i>pirólise</i>
<i>p</i>	<i>Pressão</i>
<i>p</i>	<i>produto</i>
<i>r</i>	<i>reagente</i>
<i>s</i>	<i>sólido</i>
<i>s</i>	<i>enxofre</i>
<i>T</i>	<i>temperatura</i>
<i>W</i>	<i>Molhado</i>
<i>v</i>	<i>vapor, volumetrico</i>
<i>v</i>	coeficiente estequiométrico de enxofre
<i>X</i>	coeficiente estequiométrico de carbono
<i>y</i>	coeficiente estequiométrico de hidrogênio
<i>z</i>	coeficiente estequiométrico de oxigênio
<i>W</i>	coeficiente estequiométrico para enxofre

Letras Gregas

α	conteúdo molar de biomassa umidade
β	conteúdo molar de ar
γ	conteúdo molar de vapor de água
δ	conteúdo molar de nitrogênio
ν	matriz de coeficientes estequiométricos

Resumo

Este trabalho tem como objetivo projetar, modelar e efetuar análise paramétrica de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante, além de determinar as melhores condições de operação, além de estudar os mecanismos de aglomeração do leito. Este trabalho é composto de quatro trabalhos principais: Modelagem Hidrodinâmica, Modelagem Termodinâmica, Análise de Sensibilidade e Análise da aglomeração do leito a fim de evitar a defulidização do mesmo. Trata-se de assunto de interesse mundial no que concerne à produção de energia e biocombustíveis, além do apelo ambiental. Uma metodologia de projeto é desenvolvida através de modelo de equilíbrio químico para determinação dos principais parâmetros de entrada e saída do reator de leito fluidizado borbulhante. A partir da modelagem e de cálculos hidrodinâmicos, são determinadas as principais dimensões do equipamento e a potência térmica. A partir dos cálculos, são determinadas as respectivas vazões considerando misturas de ar, vapor superaquecido e oxigênio. O projeto executivo com as principais dimensões do reator foi determinado, bem como desenvolvido projeto de automação do mesmo. O reator foi construído e instalado na Universidade Federal de Itajubá, projetado para trabalhar com bagaço da cana-de-açúcar. Através de simulações com misturas de ar, vapor superaquecido e oxigênio, são obtidas as melhores condições de operação visando maximizar os dados de saída e os principais parâmetros de operação. Foram efetuadas análises a fim de evitar o inconveniente da aglomeração do leito.

O equipamento permite o teste de uma infinidade de catalisadores e biomassas, sendo um instrumento voltado à produção científica de alto nível a nível do estado da arte de gaseificação de biomassas neste tipo de reator.

Palavras-chave: biomassa; gaseificação; gaseificador de leito fluidizado borbulhante; misturas de ar vapor superaquecido e oxigênio; aglomeração de leitos fluidizados; entalpia do vapor.

Abstract

This work objectives to design, model and perform parametric analysis of a bench scale bubbling fluidized bed gasifier, in order to determining the best operating conditions, in addition to review the bed agglomeration mechanisms. This work is composed of four main works: Hydrodynamic Modeling, Thermodynamic Modeling, Sensitivity Analysis and Analysis of the bed agglomeration in order to avoid its defluidization. This is a matter of worldwide interest with regard to the production of energy and biofuels, in addition to the environmental appeal. A project methodology is developed through a chemical equilibrium model to determine the main parameters of entry and exit of the bubbling fluidized bed reactor. From the modeling and hydrodynamic calculations, the main dimensions of the equipment and the thermal power are determined. From the calculations, the respective flow rates are determined considering mixtures of air, superheated steam and oxygen. The executive project with the main dimensions of the reactor was determined, as well as the automation of project developed. The reactor was built and installed at the Federal University of Itajubá, designed initially to work with sugarcane bagasse. Through simulations with mixtures, the best operating conditions are obtained in order to maximize the output data and the main operating parameters. Investigates were carried out to avoid the inconvenience of bed agglomeration.

The equipment allows the testing of a many catalysts and biomasses, being an instrument aimed at high level scientific production at the state of the art of gasification of biomasses in this type of reactor.

Keywords: biomass; gasification; bubbling fluidized bed gasifier; mixtures of air, superheated steam and oxygen; agglomeration of fluidized beds; enthalpy of steam.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

RELEVÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA/TECNOLÓGICA DO PROJETO OU PROGRAMA PARA O SETOR DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

Com relação à produção de energia, uma fonte primária que possui potencial para substituir os combustíveis fósseis em praticamente a sua totalidade é a biomassa, com a vantagem ainda de possuir emissões praticamente neutras; e uma das rotas mais promissoras de aproveitamento energético da biomassa é o processo de gaseificação. Isto se deve principalmente a flexibilidade de produtos finais que podem ser gerados a partir do gás produzido.

Gaseificadores de leito fluidizado possuem a vantagem de existir uma região praticamente isotérmica onde ocorrem a maioria das reações, relativa simplicidade de construção, alta eficiência a frio e alta taxa de transferência de massa e energia; e para aplicações em pequena escala, é mais adequado a utilização do tipo leito fluidizado borbulhante. Entretanto, o problema de como projetar este gaseificador surge quando deseja-se utilizar o processo gaseificação.

Metodologias são importantes para que o reator possua uma geometria adequada onde além de não permitir desperdício ou falta de recursos na sua construção, o mesmo não prejudique o desempenho do processo de gaseificação e atenda requisitos de projeto. Desta maneira, este estudo tem o objetivo de apresentar uma metodologia e sua aplicação no projeto de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante construído e instalado na Universidade Federal de Itajubá, utilizando-se como biomassa o bagaço da cana-de-açúcar.

A confecção de uma planta piloto de gaseificação como realizada apresenta como principal contribuição e importância, o fato de apresentar alternativas para mitigar impactos ambientais e financeiros decorrentes de disposição de resíduos de borra de petróleo, bem como de alternativas para a produção de combustíveis líquidos a partir de resíduos gerados na agroindústria e na produção de combustíveis em usinas canavieiras cujo montante vem aumentando a cada ano, visto que o Brasil apresenta-se como o maior produtor de cana de açúcar do mundo.

Países como os Estados Unidos da América têm investido na compactação de reatores Fischer Tropsch, visando a diminuição do custo das plantas e apresentam-se como pioneiros nesta área, cujos benefícios para a sociedade são de extrema importância devido ao enorme montante financeiro potencial para o país decorrente desta tecnologia, melhorando o nível de vida da sociedade, bem como na mitigação de gases nocivos na atmosfera tal como o CO₂ decorrente da queima de combustíveis fósseis.

A próxima etapa seria a construção de um reator Fischer Tropsch visando a produção de combustíveis líquidos a partir do syngas gerado nas condições adequadas através do equipamento projetado e construído com esta finalidade.

Os Benefícios do projeto para aplicação na indústria incluem o domínio do conhecimento do processo de gaseificação de biomassa em leito fluidizado aplicado em escala laboratório visando expandir o processo à escala industrial. Colaborar com a diversificação da matriz energética nacional e desenvolvimento de tecnologia de baixo impacto ambiental.

Economia em termos de projeto a escala de bancada que permite rápidas mudanças e versatilidades para realizar diversos experimentos com diversos combustíveis e reagentes de gaseificação. Irão ser geradas informações importantes para a modelagem e desenvolvimento de gaseificadores, tais como, tempo de residência das partículas do bicomcombustível, velocidade superficial do gás produzido.

Todo para diferentes reagentes de gaseificação. O avanço técnico desta pesquisa permitirá obter informações do gás produzido a partir do processo termoquímico (gaseificação) usando diferentes agentes de gaseificação, criando com isso uma matriz de informação na qual o gás produzido pode ser utilizado como gás de síntese para a produção de combustível líquido através do processo Fischer Tropsch, processos de metanação avançada e para a produção de outros combustíveis líquidos. Irão ser gerados diferentes parâmetros de desenho, projeto de fabricação e escalado que permita o uso da tecnologia a escala industrial.

Como metodologia será projetado e construído um gaseificador de leito fluidizado borbulhante de bancada. As especificações deverão atender aos requisitos operacionais: vazão e composição da biomassa (bagaço de cana-de-açúcar), temperatura, pressão, agentes de gaseificação e suas variações, composição do leito, etc.

O gaseificador de leito fluidizado borbulhante de bancada deverá possuir um sistema para remoção de cinzas e de material do leito, o qual recolherá amostras a intervalos regulares durante a operação contínua do equipamento. O gaseificador deverá

possuir, também, um sistema de amostragem do gás produzido e um sistema de instrumentação / automação com aquisição de dados (software supervisor) para as medições necessárias à realização dos estudos.

Após a construção e instalação do gaseificador de bancada; instalação do sistema de análise do gás (cromatógrafo gasoso, analisadores de gás) e auxiliares (válvulas de amostragem, controladores de vazão, temperatura e pressão, etc) serão realizados estudos experimentais, utilizando-se diferentes agentes de gaseificação (vapor/oxigênio) com o objetivo de determinar as características operacionais ótimas para cada um deles, bem como, para suas misturas.

Nos testes a serem realizados deverão constar pelo menos três repetições em cada fase do planejamento experimental, de modo a se observar o comportamento dos resultados frente a repetitividade do experimento. Para efeito de comparação, devem-se manter constantes os fatores operacionais: pressão do reator; temperatura do leito, fator de ar ou razão de equivalência, para garantir a validação do experimento. Serão considerados como variáveis experimentais o fator de ar, razão de vapor; razão vapor/oxigênio, velocidade de fluidização, tipo e granulometria do leito e da biomassa entre outros.

Isto permitirá verificar a influência destas nos diferentes parâmetros como: temperatura do leito, concentração de gases combustíveis e contaminantes como teor de alcatrão, particulado e enxofre (para pelo menos um agente de gaseificação, um tipo de biomassa e material do leito e três temperaturas do leito). Nos testes a serem realizados serão monitoradas, as seguintes grandezas: Razão de equivalência; razão: $[(H_2O + O_2) / \text{biomassa}] \text{ (kg/h)} / (\text{kgdaf/h})$; razão: $[(H_2O) / \text{biomassa}] \text{ (kg/h)} / (\text{kgdaf/h})$; temperatura e pressão de gaseificação (perda de carga do leito); vazões mássicas e volumétricas dos agentes de gaseificação e suas condições (pressão, temperatura.); vazão mássica de biomassa; teor de umidade da biomassa; composição da biomassa e do leito; temperatura de saída do gás.

No caso da biomassa as análises a realizar são: análise elementar (CHNSO); análise imediata (teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo); poder calorífico; ponto de fusão, bem como a granulometria e conteúdo de compostos inorgânicos como metais e óxidos usando técnicas instrumentais como XRD (difração de raios X) e Adsorção Atômica. Para as cinzas serão feitas análises de material orgânico e inorgânico com XRD e XRF (fluorescência de raios X), análise de comportamento térmico com TGA e temperatura de sinterização.

Para o gás produzido serão feitas análise da composição dos gases (H_2 , CO, CO_2 , N_2 , CH_4 , C_xH_y) mediante analisadores contínuos de gases; a quantificação dos contaminantes, alcatrão e material particulado pelo método gravimétrico através de amostragem isocinética na saída do gaseificador, análise química do alcatrão por cromatografia gasosa com detector FID usando o método SPA (adsorção em fase sólida) para a coleta das amostras.

Determinação do enxofre usando cromatografia gasosa com detector FPD (Flame Photometric Detector). Determinação de amônia e HCl usando cromatografia de íons podendo também ser utilizada a absorção UV/Vis (ultravioleta visível).

A coleta das amostras com os contaminantes será feita levando em conta absorção por condensação em solvente. A análise do material particulado e alcatrão serão feitos levando em conta a metodologia de amostragem isocinética proposta por Neeft, (2005). A análise de HCl, NH_3 e H_2S será realizada a partir de metodologias propostas pela EPA, Método 11 para o H_2S (EPA, 2011a) e Método 26 para o HCl e NH_3 (EPA, 2011b).

MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA E OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS DO PROJETO:

O estudo da gaseificação de biomassa em escala laboratorial permite a realização de experimentos com maior controle das variáveis que comandam o processo do que em escala piloto ou industrial, com menor demanda de pessoal, tempo e custo. Este estudo permite obter informações para a modelagem e desenvolvimento de gaseificadores.

O gás produzido a partir do processo termoquímico (gaseificação) pode ser utilizado como gás de síntese para a produção de combustível líquido através do processo Fischer Tropsch, contudo o gás deve satisfazer determinadas condições, por exemplo, o teor e relação de CO e H_2 . O gás produzido em reatores que utilizam como agente de gaseificação o ar, fornece um gás com poder calorífico da ordem de 3-6 MJ/Nm³ com concentração de CO e H_2 em torno de 20 % Vol. e 15 % Vol., respectivamente, valores estes, que não são recomendados para a produção de combustíveis líquidos.

Dessa forma, a utilização de vapor como agente de gaseificação é o mais indicado para geração de um gás de maior qualidade energética. Todavia, a utilização do vapor como agente de gaseificação necessita da adição de energia adicional para sustentar as reações endotérmicas do processo. A mistura do vapor a oxigênio é outra forma de se

fornecer a energia necessária ao processo, onde o oxigênio será utilizado como comburente no processo de queima parcial da biomassa no interior do reator. Esse processo, todavia, é oneroso devido ao custo do oxigênio. Em escala laboratorial o calor necessário ao processo pode ser fornecido através de resistências, para aquecimento direto da região do leito, pois o processo pode não ser autosustentável.

Levando em consideração as características do vapor e misturas vapor/oxigênio como agente de gaseificação para a produção futura de gás de síntese, conforme comentado anteriormente, o estudo experimental da sua utilização em escala laboratorial em um gaseificador de bancada permitirá determinar as suas principais implicações técnicas, a fim de que se possa desenvolver a tecnologia visando projetos futuros de plantas industriais.

Nos processos de gaseificação de leito fluidizado é importante ter em conta, além do agente de gaseificação e a concentração dos gases, os chamados problemas de aglomeração no leito. Aglomeração do leito é definida como a formação de partículas significativamente maiores do que as partículas iniciais dentro do leito através da deposição de produtos inorgânicos sobre a superfície das partículas do leito e a consequente formação de partículas maiores ocasionando a defluidização (colapso da fluidização).

O problema técnico a ser resolvido está relacionado, nesta proposta, ao domínio da cinética, estequiometria e balanço energético do processo de produção do gás combustível de biomassa com diferentes agentes de gaseificação, tendo por objetivo a produção futura de gás de síntese com a finalidade de produzir biocombustíveis com análise rigorosa da

composição das matérias primas, produtos e resíduos do processo. Outro problema a ser considerado é o da aglomeração do leito, no qual deve-se analisar alguns parâmetros como por exemplo, a composição da biomassa, o material do leito e cinzas, a temperatura e queda de pressão do processo, assim como o comportamento fluidodinâmico.

O objetivo principal deste relatório é fazer um levantamento do estado da arte da gaseificação de biomassa em leito fluidizado, bem como sobre as condições e mecanismos de aglomeração e colapso do leito fluidizado, especificando as características dos gaseificadores testados, condições experimentais utilizadas e os principais resultados obtidos com ênfase em sistemas de leito fluidizado borbulhante.

1.1.OBJETIVO GERAL

Projetar e construir um gaseificador de leito fluidizado borbulhante que usa bagaço de cana como combustível com a finalidade de estudar os efeitos dos parâmetros operacionais na operação e no fenômeno da aglomeração além de determinar as principais condições de operação do mesmo para a produção de energia e biocombustíveis.

1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.2.1. Calcular os parâmetros de hidrodinâmica do leito fluidizado.
- 1.2.2. Identificar as condições adequadas do gás de síntese para utilização na aplicação desejada.
- 1.2.3. Realizar o projeto do GLFB, incluindo com todos os componentes automatizados, para a produção de gás de síntese.
- 1.2.4. Realizar análise de sensibilidade através de modelagem de equilíbrio.
- 1.2.5. Avaliar as condições e riscos de aglomeração do leito fluidizado.

1.3.CONTEÚDO

Capítulo 1

Descreve a importância das energias renováveis, especialmente a biomassa, e introduz as tecnologias disponíveis para a conversão de biomassa em energia, em particular a gaseificação de biomassa e seus problemas. A seguir o processo de gaseificação e as principais reações que ocorrem durante a conversão termoquímica da biomassa.

A seguir são descritos os principais tipos de gaseificadores utilizados no desenvolvimento da tecnologia que vem sendo aplicada com sucesso na substituição de caldeiras a carvão e na conversão termoquímica de resíduos que ao longo dos anos foram objetos de sérios danos ao meio ambiente e à saúde da humanidade, bem como na mitigação das emissões de CO₂, objeto de grande preocupação decorrente das mudanças climáticas em curso no Planeta.

Capítulo 2

A fim de apresentar o estado da arte sobre gaseificação de leito fluidizado de bancada em estudo no planeta. Apresenta-se uma revisão bibliográfica de estudos recentes disponíveis na literatura sobre conversão de energia de biomassa, com foco

principal na comparação de dados obtidos em vários centros de pesquisa e sua importância à nível de desenvolvimento da tecnologia.

São descritas as principais instalações existentes, principais características e centros e pesquisa e universidades envolvidas, bem como os resultados obtidos referentes à defluidização do leito como principal problema operacional no processo de gaseificação em leito fluidizado e as tecnologias e fatores que afetam a formação de aglomerados e contramedidas para evitar o problema, objeto de grandes transtornos na operação de plantas industriais, envolvendo bilhões de USD na manutenção de caldeiras e gaseificadores que apresentam o problema de defluidização do leito.

Capítulo 3

Apresenta o desenvolvimento de modelo de equilíbrio químico para misturas de agentes de gaseificação, a fim de obter resultados de simulações para determinar através de análises de sensibilidade, as variações de parâmetros de entrada e saída tais como composição da biomassa, umidade, razão de equivalência ER, Razão vapor biomassa SB, concentração de Oxigênio OP.

Apresenta os principais resultados referentes aos principais parâmetros de saída tais como poder calorífico PCI, eficiência a frio, CGE e concentrações das principais espécies de gases gerados fornecendo subsídios para a obtenção das melhores condições de operação do gaseificador considerando entalpia do vapor superaquecido introduzido nas misturas e suas implicações a fim de obter as melhores condições para a operação de plantas termelétricas e bio-refinarias, bem como na produção de combustíveis líquidos BTL.

Capítulo 4

Apresenta a metodologia de projeto do gaseificador por meio de modelo hidrodinâmico desenvolvido, associado ao modelo de equilíbrio químico a fim de determinar e projetar o reator estabelecendo as dimensões do mesmo.

Estas análises permitem obter os principais parâmetros de trabalho tais como temperaturas de operação e vazões envolvidas, permitindo obter e critérios de seleção de equipamentos direcionado especificamente para bagaço de cana e borra de petróleo.

Neste capítulo são descritas as etapas de especificação, definição de equipamentos e automação do mesmo via interface IHM com controladores via CLP de modo a permitir uma operação cujos parâmetros de entrada sejam controlados para a obtenção dos melhores parâmetros de saída e controle de operação. A construção do gaseificador é mostrada em detalhes, bem como a interligação dos equipamentos de automação medição e controle.

Capítulo 5

Através de simulações como modelo de equilíbrio e modelos multifásicos da interação dos óxidos presentes nas cinzas da biomassa são compreendidos os processos responsáveis pela aglomeração do leito e obtidos resultados importantes de ações e cuidados na operação de modos a evitar a aglomeração. Como novidade, resultados e discussões a partir de uma investigação sobre o comportamento da aglomeração associada à injeção de vapor introduzido.

Os resultados mostram as condições de operação ideais a fim de prevenir a aglomeração através do controle de variáveis de entrada e ações concernentes às interações da biomassa utilizada com os principais óxidos causadores do processo. São descritas as regiões de operação em função da injeção de vapor e oxigênio no processo e apresentadas as principais implicações na aglomeração do leito.

Capítulo 6

São apresentadas as conclusões com base nos resultados obtidos e são feitas recomendações para continuidade do trabalho e sugestão de trabalhos futuros.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO E ESTADO DA ARTE DE GASEIFICADORES DE LEITO FLUIDIZADO DE BANCADA EM NÍVEL MUNDIAL

A biomassa tem sido apresentada como uma das fontes de energia alternativa para substituir os combustíveis fósseis; não só devido ao seu potencial global, mas porque é uma fonte quase neutra de emissões de carbono. O processo de conversão termoquímica deste combustível gera menos emissões de SO_2 e NO_x com combustíveis fósseis, onde a biomassa consiste de uma alternativa de energia renovável com potencial de substituição de fontes fósseis tradicionais.

As principais fontes de biomassa para a produção de energia podem ser obtidos de resíduos de madeira, colheitas agrícolas, resíduos sólidos urbanos (RSU), de origem animal, industriais, algas e plantas aquáticas.

Os processos de conversão de biomassa para a sua utilização de energia podem ser divididos em processos físicos tais como a densificação, redução do tamanho de partícula e prensagem mecânica. Também existe a possibilidade de conversão por processos termoquímicos, tais como a combustão, pirólise e gaseificação e bioquímicos, tais como a digestão anaeróbica e a fermentação.

Entre os processos de conversão termoquímicos, a gaseificação se apresenta como uma alternativa promissora, apresentando um potencial de aproveitamento com eficiência da conversão relativamente elevada.

A tecnologia inclui a possibilidade de utilizar uma ampla variedade de combustíveis: carvão, óleo pesado, biomassa, resíduos industriais, entre outros, permitindo a conversão de resíduos e / ou matérias-primas de baixo valor agregado, em produtos de valores comerciais mais atrativos.

A gaseificação da biomassa é a conversão termoquímica em gás através de uma série de reações químicas que ocorrem a temperaturas elevadas, utilizando ar, oxigênio, vapor de água ou uma mistura destes como agentes de gaseificação.

Na primeira etapa, o aquecimento das partículas de combustível faz com que a umidade contida seja libertada, sob a forma de vapor. Simultaneamente, o processo de pirólise começa produzindo um resíduo sólido carbonizados gases condensáveis (alcatrão), os gases não-condensáveis (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , O_2 , N_2 , hidrocarbonetos leves

e H₂O). A distribuição de produtos a distinção diferente depende da taxa de aquecimento, temperatura, natureza sólida, o tamanho de partícula do agente de combustível e gaseificação.

O gás produzido pode ser usado para a combustão direta através de um tratamento adequado, pode ser queimado em motores de combustão interna, caldeiras, turbinas de gás, células de combustível ou a produção de gás de síntese pode ser utilizado para obter combustível através do processo de Fischer-Tropsch ou produtos de bio-refinarias.

Os reatores de leito fluidizado funcionam normalmente a temperaturas de leito isotérmicas na faixa de 700-900 ° C. A fluidização permite uma maior circulação entre as partículas de biomassa juntamente com o material do leito e gases gerados na fase de pirólise e oxidação permitindo incrementar as reações químicas. Como consequência, as velocidades de reação são elevadas uniformizando a temperatura do reator.

Temperaturas mais baixas e tempos de residência relativamente curtos, podem fazer com que as reações de gaseificação não atinjam o equilíbrio químico, reduzindo a conversão de carbono e, portanto, a eficiência térmica. Além disso, as temperaturas elevadas levam a uma elevada conversão de carbono e o aumento da produção de gás. Entretanto o risco de formação de misturas eutéticas e de fusão é decorrente do processo, portanto, aumentando a probabilidade de aglomeração em leito.

As principais vantagens dos gaseificadores de leito fluidizado decorrem de sua flexibilidade na utilização de matérias-primas, quando comparados aos gaseificadores de leito fixo, cuja distribuição de temperatura não é homogênea.

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser classificados em Leito Fluidizado Borbulhante ou Circulante. Em gaseificadores borbulhantes, as partículas arrastadas não são enviadas de volta para o leito, sendo a operação dos mesmos em velocidades mais baixas. Enquanto nos gaseificadores de leito fluidizado circulante, as partículas arrastadas são reintroduzidas no leito.

O principal objetivo desta análise é descrever o estado da arte da gaseificação de biomassa em leito fluidizado, assim como as condições e os mecanismos de aglomeração e colapso do leito, descrevendo as características dos gaseificadores examinados, bem como as condições experimentais utilizadas e os principais resultados obtidos com ênfase em sistemas de leito fluidificado borbulhante.

ESTADO DA ARTE DA GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO DE BANCADA

Uma revisão crítica da literatura relevante para a gaseificação da biomassa no estudo proposto, considera duas vertentes. A primeira parte apresenta a revisão bibliográfica de gaseificadores de leito borbulhante em escala laboratorial, em sistemas de leito fluidizado utilizando diferentes tipos de misturas de biomassa com ar, oxigênio e vapor de água como agentes de gaseificação.

A segunda parte corresponde aos principais mecanismos de formação e aglomeração de colapso do leito. As técnicas de detecção do processo de aglomeração e os efeitos catalíticos de metais alcalinos e alcalino-terrosos envolvidos na aglomeração indicando potenciais estratégias para mitigar o problema. A seguir são apresentados na Figura 1, os principais centros de estudos envolvidos na gaseificação de leito fluidizado borbulhante em nível laboratorial.



Figura 1- Principais Universidades envolvidas na gaseificação de leito fluidizado de bancada cujas legendas são apresentadas conforme numeração abaixo:

1-Technological University - Malásia, 2) Universidade de Zaragoza - Espanha, 3) Universidade Politécnica de Madrid - Espanha, 4) Universidade de León - Portugal, 5) Instituto Paul Scherrer - Suíça, 6) Universidade de Sevilha - Espanha, 7) da Universidade de Ciência e Tecnologia - República Coreia do Sul, 8) Aerospace University, Colégio Energia e Shenyang Ambiente - China, 9) do Instituto Catalunha Energia - Espanha, 10) University of Saskatchewan - Canada, 11) Universidade da Flórida - Estados Unidos, 12) North Dakota University - EUA 13) Universidade Tecnológica - Malásia, 14) LNEG Laboratório Nacional - Portugal, 15) Texas a & M - Estados Unidos, 16) Universidade de Ciência e Tecnologia - Mongólia, 17) Universidade Federal de Santa Catarina Brasil, 18) Instituto de Pesquisa em Energia - Coreia do Sul, 19) Universidade de Agder - Noruega, 20) Universidade Federico II de Nápoles - Itália, 21) Universidade de Aveiro - Portugal, 22) Instituto de Tecnologia da Informação COMSATS - Paquistão, 23) Central escola de Paris - França, 24) Forest University e Centro Tecnológico do Sul-China, 25) Universidade de Ciências islâmicas - Malaysia (USIM), 26) Universidade Técnica Nacional de Atenas - Grécia, 27) Universidade de Umea - Suécia 28) Anna University - Índia, 29) Universidade Carlos III de Madrid Campus de Colmenarejo - Espanha, 30) Universidade Nacional Chung Hsing - Taiwan, 31) Escola Politécnica de Montreal - Canadá, 32) Christian University Chung Yuan - Taiwan, 33) Escola Superior de Tecnologia e Saúde KTH - Suécia, 34) University College Dublin - Ireland 35) Universidade de Canterbury - Nova Zelândia. 19) Universidade de Agder - Noruega, 20) Universidade Federico II de Nápoles - Itália, 21) Universidade de Aveiro - Portugal, 22) Instituto de Tecnologia da Informação COMSATS - Paquistão, 23) Escola Central de Paris - França, 24) Forest University e Centro tecnológico do Sul-China, 25) Universidade de Ciências islâmicas - Malaysia (USIM), 26) Universidade Técnica Nacional de Atenas - Grécia, 27) Universidade de Umea - Suécia 28) Universidade de Anna - Índia, 29) Universidade Carlos III de Madrid Campus de Colmenarejo - Espanha, 30) Universidade Nacional Chung Hsing - Taiwan, 31) Escola Politécnica de Montreal - Canadá, 32) Christian University Chung Yuan - Taiwan, 33) Escola Superior de Tecnologia e Saúde KTH - Suécia, 34) University College Dublin - Ireland 35) Universidade de Canterbury - Nova Zelândia. 19) Universidade de Agder - Noruega, 20) Universidade Federico II de Nápoles - Itália, 21) Universidade de Aveiro - Portugal, 22) Instituto de Tecnologia da Informação COMSATS - Paquistão, 23) Escola Central de Paris - França, 24) Forest University e Centro tecnológico do Sul-China, 25) Universidade de Ciências islâmicas - Malaysia (USIM), 26) Universidade Técnica Nacional de Atenas - Grécia, 27) Universidade de Umea - Suécia 28) Universidade de Anna - Índia, 29) Universidade Carlos III de Madrid Campus de Colmenarejo - Espanha, 30) Universidade Nacional Chung Hsing - Taiwan, 31) Escola Politécnica de Montreal - Canadá, 32) Christian University Chung Yuan - Taiwan, 33) Escola Superior de Tecnologia e KTH Saúde - Suécia, 34) University College Dublin - Ireland 35) Universidade de Canterbury - Nova Zealand. 20) Universidade Federico II de Nápoles - Itália, 21) Universidade de Aveiro - Portugal, 22) Instituto de Tecnologia da Informação COMSATS - Paquistão, 23) Escola Central de Paris - França, 24) Forest University e Centro Tecnológico do Sul-China, 25) Universidade de Ciências islâmicas - Malaysia (USIM), 26) Universidade Técnica Nacional de Atenas - Grécia, 27) Universidade de Umea - Suécia 28) Anna University - Índia, 29) Universidade Carlos III de Madrid Campus de Colmenarejo - Espanha, 30) da Universidade Nacional Chung Hsing - Taiwan, 31) Escola Politécnica de Montreal - Canadá, 32) Christian University Chung Yuan - Taiwan, 33) Escola Superior de Tecnologia e KTH Saúde - Suécia, 34) University College Dublin - Ireland 35) Universidade de Canterbury - Nova Zealand. 23) Escola Central de Paris - França, 24) Forest University e Centro Tecnológico do Sul-China, 25) Universidade de Ciências Islâmicas - Malaysia (USIM), 26) Universidade Técnica Nacional de Atenas - Grécia, 27) Universidade de Umea - Suécia 28) Anna University - Índia, 29) Universidade Carlos III de Madrid Campus de Colmenarejo - Espanha, 30) Universidade Nacional Chung Hsing - Taiwan, 31) Escola Politécnica de Montreal - Canadá, 32) Christian University Chung Yuan - Taiwan, 33) escola Superior de Tecnologia e KTH Saúde - Suécia, 34) University College Dublin - Ireland 35) Universidade de Canterbury - Nova Zelândia. 27) Universidade de Umea - Suécia 28) Universidade de Anna - Índia, 29) Universidade Carlos III de Madrid Campus de Colmenarejo - Espanha, 30) Universidade Nacional Chung Hsing - Taiwan, 31) Escola Politécnica de Montreal - Canadá, 32) Christian University Chung yuan - Taiwan, 33) Escola Superior de Tecnologia e KTH Saúde - Suécia, 34) University College Dublin - Ireland 35) Universidade de Canterbury - Nova Zelândia.

O estudo realizado por ROZAINEE et al., 2008, apresentou como foco principal a investigação da velocidade ótima de fluidização durante a gaseificação de casca de arroz em leito fluidizado em escala laboratorial de diâmetro interno do reator de 210 mm.

Quando todos os outros parâmetros são mantidos constantes, a velocidade ideal de fluidização auxilia na conversão quase completa da biomassa, permitindo a conversão do carbono fixo gerado, resultando em cinzas com teor de carbono relativamente baixo (menos do que 2% em peso). As velocidades de fluidização investigadas se apresentaram entre 1,5 a 8 vezes a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}). Entretanto, verificou-se que a velocidade de fluidização ideal foi de aproximadamente 3,3. U_{mf} .

A Figura 2 mostra o diagrama esquemático do gaseificador de bancada utilizado.

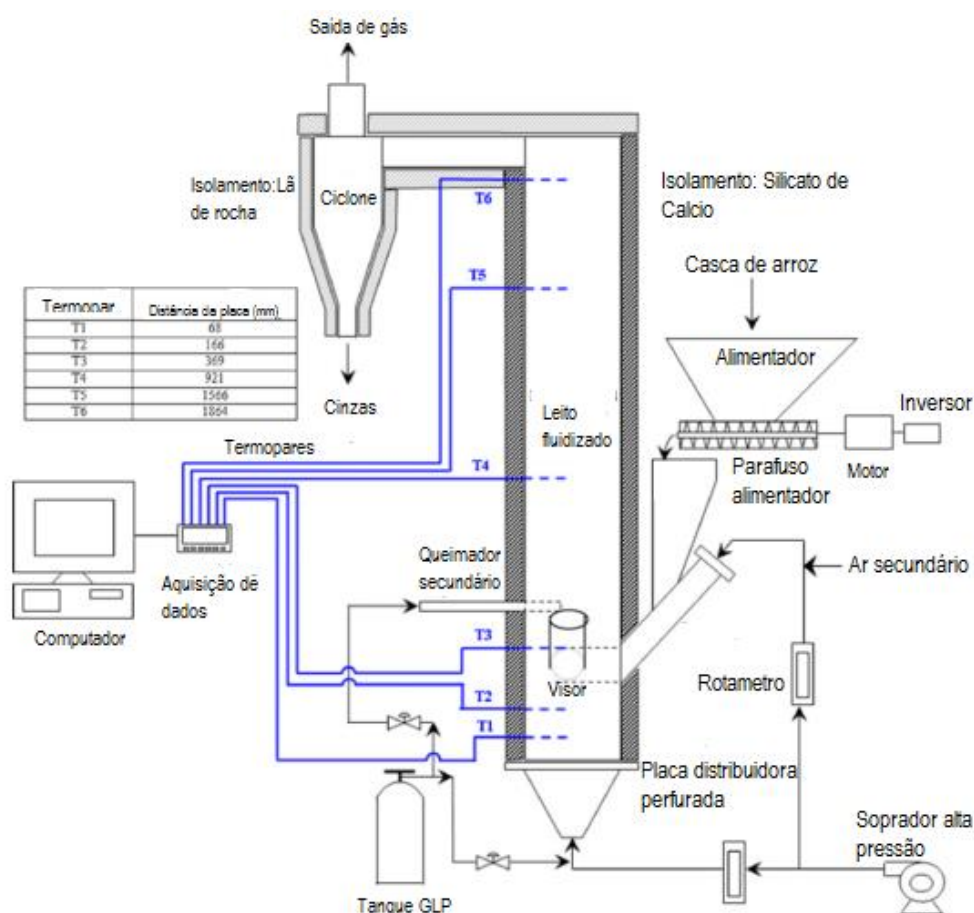


Figura 2. Diagrama esquemático do sistema de escala de bancada de combustão em leito fluidizado conforme ROZAINEE et al., 2008.

Neste estudo, foram determinadas as propriedades da biomassa, tais como análise elementar e imediata, bem como poder calorífico e umidade. Também são reportadas as dimensões e propriedades físicas do leito, biomassa e cinzas. Assim, o autor mostra as velocidades de fluidização obtidas em função das dimensões das partículas de areia

utilizadas por diferentes autores. A escolha da granulometria da areia para ser utilizada para a operação de gaseificação em leito fluidizado afeta a quantidade de entrada de ar necessário a fim de manter uma determinada condição de fluidização. Neste caso o autor relata que é necessário um regime turbulento para atingir um bom comportamento da mistura, sendo que o ideal seria uma velocidade de fluidização próximas de três vezes a velocidade mínima de fluidização.

A maioria das partículas foram pirolisadas na região de alimentação. As cinzas resultantes se apresentaram principalmente na forma de aglomerados com carvão, e a estrutura se apresentou rígida. O carbono aprisionado dentro destas estruturas não foi convertido. Assim, o teor de carbono residual nas cinzas resultantes se apresentou elevado, variando 4,5-6,6% em peso.

Elevadas velocidades de fluidização também resultaram em maior taxa de arraste de partículas de areia para o interior do ciclone, desse modo contaminando as cinzas em suspensão com cristais de quartzo. A redução da velocidade de fluidização para aproximadamente 3,3. U_{mf} foi considerada ideal. O atrito no leito permitiu a quebra dos aglomerados de carvão e cinzas em fragmentos menores, portanto liberando o carbono aprisionado para a oxidação adicional.

As cinzas resultantes apresentaram-se mais finas em tamanho e com conteúdo menor na quantidade de carbono residual (2,88% em peso). O grau de contaminação na areia nas cinzas em suspensão foi reduzido. O experimento foi realizado em um reator de leito fluidizado de bancada com dimensões de 210 mm (diâmetro interno) e 2000 mm (altura). A placa distribuidora foi perfurada com diâmetro de orifício de 2 mm. A areia de sílica comercial de granulação 250-595 μm (diâmetro médio 340 μm) foi utilizada como material do leito. Um soprador de ar de alta pressão foi usado para fornecer o fluxo necessário e foram utilizados medidores de vazão antes da entrada do reator.

Esta narrativa permitiu uma avaliação das relações entre a velocidade mínima de fluidização e os limites das velocidades de fluidização a serem consideradas no projeto do gaseificador, embora o estudo tenha sido realizado com biomassa diferente da proposta do projeto com bagaço de cana.

Desta forma, pode-se inferir que velocidades de fluidização elevadas na faixa de 4,5 a 8 U_{mf} são indesejáveis para a gaseificação, uma vez que partículas de baixa densidade apresentam dificuldade de penetração no leito. As altas velocidades de fluidização também resultaram em maior taxa de arraste de partículas de areia no ciclone, contaminando assim a cinza com cristais de quartzo. A redução da velocidade de

fluidização para aproximadamente $3,3 U_{mf}$ foi considerada a condição ótima, uma vez que a maioria das partículas de casca de arroz penetrou no leito de areia entraram em processo de reação. Estas inferências permitiram comparar os resultados obtidos pelo autor com os resultados do projeto executado com base em cálculos hidrodinâmicos e termodinâmicos a fim de determinar a velocidade mínima de fluidização ideal para a operação do equipamento projetado.

De Andrés et al., 2011 estudaram a gaseificação de lodos de esgoto em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em escala de laboratório. A finalidade do trabalho se deu no sentido de fornecer as condições ideais para reduzir a produção de alcatrões e obter mais informações sobre diferentes variáveis operacionais nos gases e alcatrão resultantes da gaseificação.

As variáveis estudadas foram: relação de equivalência (ER), relação de vapor/biomassa (SB) e temperatura. ER foi variado na faixa de 0,2 até 0,4, SB oscilou na faixa de 0 até 1, enquanto a temperatura variou de 750 °C até 850 °C. Observou-se que a produção de alcatrão pode ser consideravelmente reduzida em até 72% melhorando as condições de gaseificação através da inserção de alumina como catalisador primário. Os resultados mostraram que a adição de pequenas quantidades de alumina para o leito em 10% em peso, resultou em reduções consideráveis na produção de alcatrão em até 42%. Ao mesmo tempo o poder calorífico inferior do gás e a conversão de carvão foram melhorados.

Utilizou-se um reator de leito fluidizado de aço inoxidável (AISI 316 L) mostrado na Figura 3, com uma altura total de 700 mm e um diâmetro interno de 32 mm. Um *freeboard* no topo do reator com um diâmetro interno de 46 mm foi introduzido. A altura do leito foi mantida em 100 mm por um tubo concêntrico (diâmetro exterior de 12,7 mm) que passa pela placa distribuidora (diâmetro de 0,1 mm/furo), permitindo que o material fosse coletado e armazenado em um tanque de descarga.

Algumas esferas de aço inoxidável foram colocadas sob a placa distribuidora para pré-aquecer o agente de gaseificação antes de alcançar o leito. O lodo foi alimentado por um sistema de dosagem que compreende um alimentador de parafuso com rotação controlada através de inversor de frequência acoplado ao motor de alimentação. O parafuso de alimentação foi inserido no reator alguns milímetros acima da placa distribuidora por um tubo de 12,7 mm de diâmetro externo.

Este tubo foi refrigerado a água para evitar a pirólise do lodo antes da entrada no reator. O leito e o leito expandido foram aquecidos por meio de resistências elétricas. O

ar insuflado no reator foi dosado utilizando um controlador de vazão mássica. Uma parte do fluxo de ar de gaseificação foi desviada para o alimentador de parafuso para auxiliar na alimentação do lodo. O restante do fluxo de ar foi introduzido através da placa distribuidora. Nos ensaios com mistura ar-vapor, utilizou-se uma bomba peristáltica para introdução do vapor no reator.

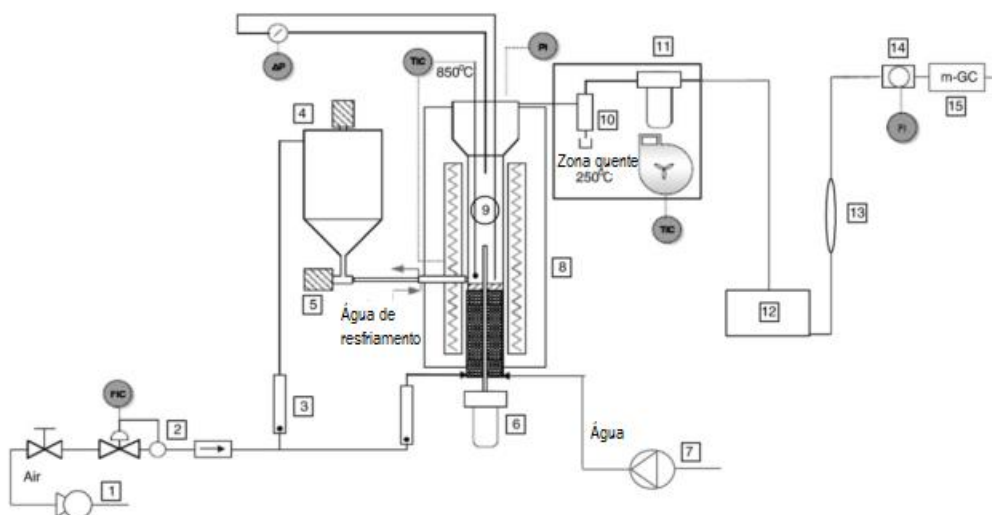


Figura 3. Diagrama da planta em escala de Laboratório utilizada por De Andrés et al. (2011) - (1) Compressor; (2) Controlador de vazão; (3) Rotâmetro; (4) Alimentador; (5) Parafuso Alimentador; (6) Contentor de cinzas; (7) Bomba peristáltica; (8) Gaseificador; (9) Reator; (10) Ciclone; (11) Filtro quente; (12) Condensador; (13) Filtros de sílica gel e algodão; (14) Medidor de vazão; (15) Cromatógrafo.

A fim de remover as partículas arrastadas pelos gases produzidos, o equipamento foi equipado com um ciclone e um filtro micrométrico. Ambos os dispositivos foram colocados dentro de um recipiente quente na temperatura de 250°C a fim de evitar a condensação dos alcatrões. O gás quente foi arrefecido em 5 *impingers* contendo isopropanol colocado sobre um banho de gelo seguindo um sistema semelhante ao do protocolo de alcatrão, CEN / TS 15439: 2006. A maior parte dos alcatrões e água foram coletados.

Conforme Calvo et al., 2012 a viabilidade do desempenho operacional da gaseificação da palha de arroz em um gaseificador atmosférico de leito fluidizado foi avaliada conforme Figura 4. A gaseificação foi realizada entre 700 e 850 °C. A relação ar-combustível (A/F) para a palha de arroz foi de 4,28 e o ar fornecido foi 7-25% do necessário para a combustão estequiométrica. Foram avaliadas as concentrações de massa e potência, concentração de alcatrão, composição do gás produzido, amônia em fase

gasosa, concentrações de cloreto e potássio, tendências de aglomeração e eficiências gasosas.

A aglomeração foi evitada substituindo o leito de alumina-silicato normal por uma mistura de areia de alumina-silicato e MgO. Foi demonstrado que é possível produzir gás de boa qualidade a partir da gaseificação da palha de arroz. Sob as condições experimentais utilizadas, o poder calorífico superior (PCS) do gás produzido atingiu 5,1 MJ/Nm³, a eficiência medida com o gás quente apresentou-se em 61% e após o resfriamento do gás foi medida em 52%.

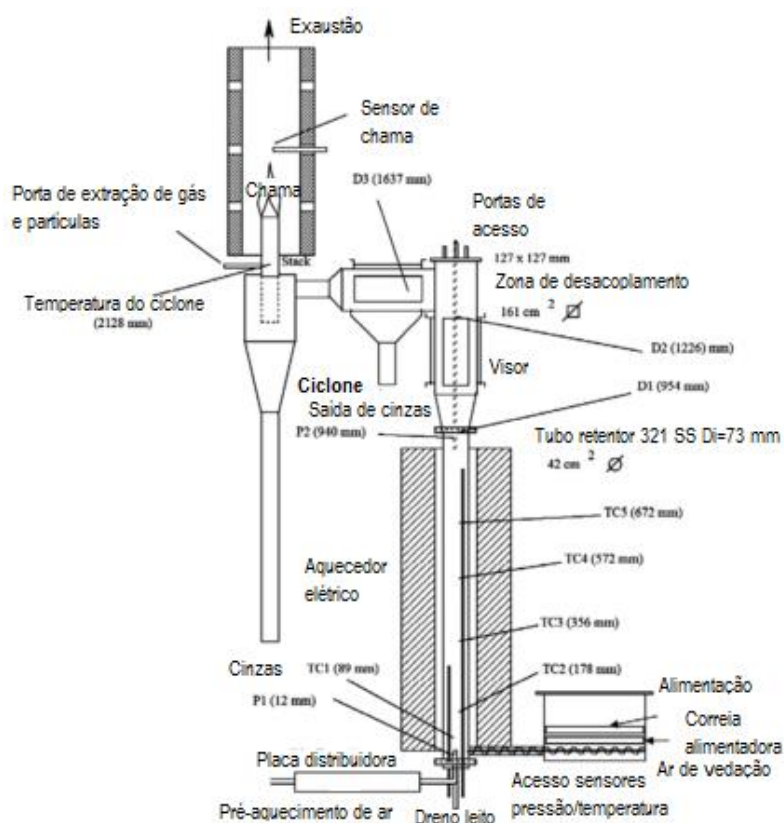


Figura 4. Reator de leito fluidizado utilizado por (CALVO et al., 2012).

Palha de arroz foi utilizada no leito pré-aquecido a uma velocidade controlada pela velocidade da correia no alimentador de combustível. O aquecimento do reator foi controlado automaticamente pelo forno elétrico envolvendo o reator. Inicialmente, o leito foi pré-aquecido a uma temperatura de 700-750 °C. O combustível foi introduzido lentamente ao longo de um período de 20-30 min a uma vazão de alimentação estável de cerca de 1-1,5 g/s.

Adicionou-se ar de fluidização até a vazão máxima de cerca de 1 NI/s, produzindo uma velocidade superficial de 0,85 m/s e um tempo de residência de 1,2 s na coluna principal do reator. No entanto, quando a velocidade superficial aumenta e

consequentemente o tempo de residência diminui à medida que o combustível era introduzido decorrente da conversão de sólidos em gás.

A adição de MgO no leito de silicato de alumina foi mandatório para evitar a aglomeração do leito durante a gaseificação de palha de arroz. Valores da relação A/C que produziram esta condição estável foram 0,435- 0,652 (10-15% do ar necessário para a combustão completa). Os melhores resultados foram obtidos a uma temperatura de 850 °C, relação A/C de 0,579 e a taxa de fluxo de ar de 18 l/min, obtendo um gás de relativa qualidade (10% H₂, 18% CO e 4% CH₄) com poder calorífico superior de 5,14 MJ/Nm³, baixo teor de alcatrão e eficiência a frio de 52%. Estes resultados permitem direcionar a adição de catalisadores a fim de evitar o processo de aglomeração no projeto em questão.

No trabalho de (JUDEX et al., 2012), a gaseificação de plantas de pastagem (feno) foram utilizadas. Dificuldades foram relatadas principalmente devido à elevada quantidade de inorgânicos (cinzas, álcalis) presente na biomassa, entretanto haveria possibilidade desta biomassa ser um recurso adicional para a produção de energia. Algumas experiências para feno em instalações de gaseificação são encontradas na literatura, mas a maioria carece de análise inorgânica do feno e suas próprias cinzas.

Um leito fluidizado borbulhante foi concebido de acordo com a Figura 5 e experiências de gaseificação com extensa análise da composição do gás foi conduzida. Dolomita, sílica e partículas de alumina foram utilizadas como material do leito. Com sílica, o gaseificador apresentou relativo desempenho com operação a 700 °C.

Análises de cinzas mostraram que temperaturas mais elevadas podem levar à fusão da sílica e resultar numa condição de gaseificação instável. O uso da dolomita não foi suficientemente estável para temperaturas de 700 °C no leito fluidizado. A alumina se apresentou como o melhor material do leito testado, o qual foi utilizado até 750 °C, com resultados satisfatórios.

O experimento mais longo foi de 10 h a 750 °C, sem apresentar defluidização do leito. Apesar da baixa temperatura, a concentração de alcatrão em massa se apresentou baixa. O poder calorífico do gás obtido foi avaliado entre 4 e 6 MJ/Nm³.

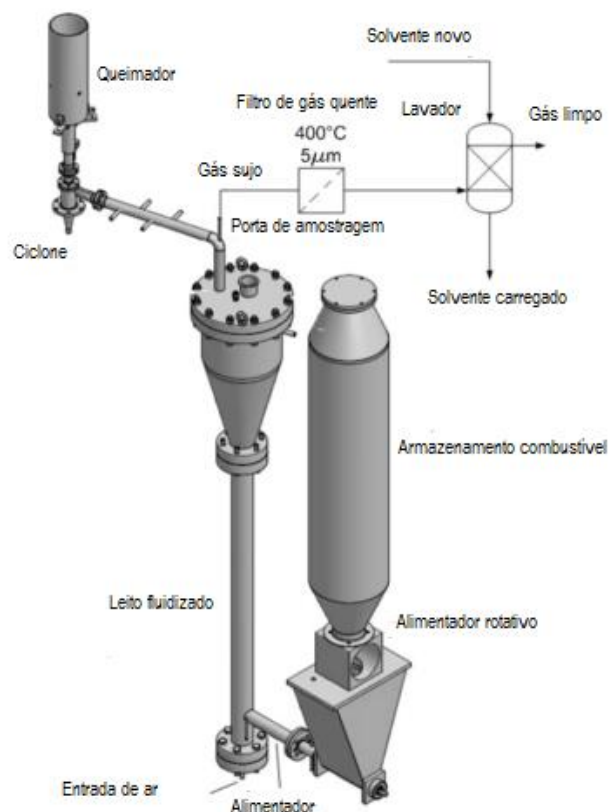


Figura 5. Gaseificador de Bancada de Leito Fluidizado para gaseificação de feno construído por (JUDEX et al., 2012)

A Tabela 1 compara uma composição em fase gasosa típica para o gaseificador com feno a outros gaseificadores operando com combustíveis semelhantes ou tamanhos maiores.

Tabela 1 - Principais resultados obtidos por (JUDEX et al., 2012) comparados com os dados da literatura e de plantas de gaseificação conhecidas.

	Resultado	HNEI	HTW	VÄRNAMO	Arbre
H ₂ (% Vol.)	11	11	10	11	13
CO, (% Vol.)	10	13	13	16	17
CH ₄ (% Vol.)	3,9	3,9	3	6	4
CO ₂ (% Vol.)	18	16	19	16	15
N ₂ (% Vol.)	55	54	55	48	52
C _y H _x ^a (% Vol.)	1,1		-	-	-
NH ₃ (% Vol.)	<0,2	<0,17	-	<0,16	-
PCI (MJ/m ³ seco)	4,6	-	3,9	5,5	5
Alcatrão gravimétrico (g/m ³ seco)	<4	<19	<4	<5	<1,5
Finos (mg/m ³ seco)	80	-	-	<10	-
Potência (MW)	0,01	0,01	0,1	18	25
Combustível	Feno	Braquiária	Capim	Madeira	Madeira
Temperatura (°C)	750	800	630	850	850
Material do leito	Alumina ^c	N/D	Magnesita		

a C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₆.

b resíduos de alcatrão pesado.

c Tipo de Augita

O gaseificador HNEI é um gaseificador de bancada de leito fluidizado borbulhante com um leito de diâmetro 89 mm e o gaseificador HTW (*High Temperature Winkler*) é de 100 kW de circulação de leito fluidizado, com injeção de vapor. Já o gaseificador VÄRNAMO é de leito fluidizado circulante de com potência térmica de 18 MW. Em Arbre está instalado um gaseificador de leito fluidizado circulante de 25 MW. A composição do gás final e teor de alcatrão se mostraram similares aos reportados na literatura, tal como descrito na Tabela 2.

A carga de partículas parece elevada em comparação com a planta VÄRNAMO (ANDRADE, 2007) e (MARANO, 2002). O gaseificador de leito fluidizado pareceu adequado para gaseificar o feno proposto a partir de uma mistura de plantas de pastagem. Esta análise permite inferir que a gaseificação com alumina se mostra superior ao leito de SiO₂ em relação aos riscos de aglomeração do leito. Estas análises permitem a

comparação com os dados obtidos no projeto do gaseificador de modo a corroborar as informações de saída obtidas através do modelo de equilíbrio químico desenvolvido para projeto de gaseificadores, objeto do presente trabalho.

KARATAS; OLGUN; AKGUN, 2013 realizaram estudos experimentais de gaseificação do caule de algodão e da casca de avelã em um gaseificador de leito fluidizado de escala laboratorial em leito borbulhante utilizando ar e vapor. Os efeitos da relação de equivalência (ER) e da relação vapor/combustível na qualidade do gás produto foram pesquisados para as atmosferas de ar e vapor, respectivamente. Testes idênticos foram realizados para investigar os resultados experimentais.

A composição do gás produzido é determinada com um analisador contínuo de gás capaz de medir os componentes CO, CO₂, CH₄, H₂ e O₂. O valor do poder calorífico inferior (PCI) do gás produzido foi calculado utilizando as medições de composição de gás. O PCI foi obtido na faixa de 2,49-11,28 MJ/Nm³.

No caso da gaseificação com ar, o ER foi ajustado na faixa de 0,71-0,36 e 0,68-0,25 para os casos de caule de algodão e casca de avelã, respectivamente. O ER teve efeito significativo no PCI para casca de avelã. No caso da gaseificação a vapor, a relação SB foi variada na faixa de 1,69-0,52 e 2,26-0,33 para os casos de gaseificação com casca de algodão e casca de avelã, respectivamente.

A taxa de alimentação de vapor foi mantida no mínimo alterando ligeiramente o PCI. O esquema do gaseificador de bancada utilizado é mostrado na Figura 6.

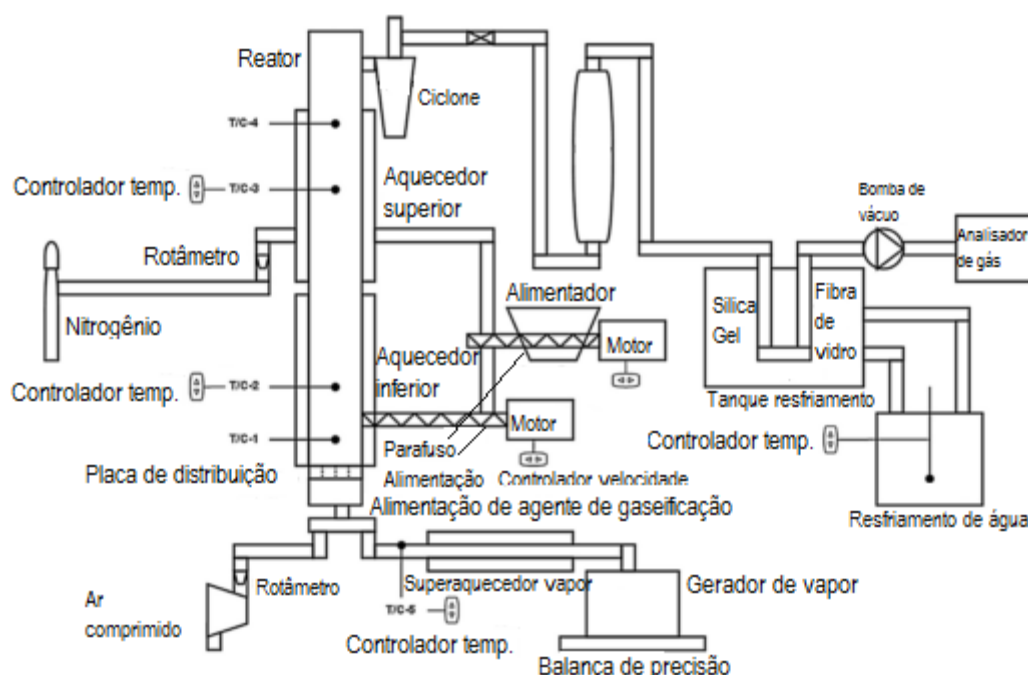


Figura 6. Diagrama esquemático das instalações utilizadas nos experimentos por (KARATAS; OLGUN; AKGUN, 2013).

Os experimentos foram realizados para dois diferentes agentes de gaseificação: Ar e vapor. Os resultados são mostrados nas Tabela 2 e Tabela 3. No caso de gaseificação com ar, o ar foi mantido a uma temperatura de 20 °C e variou-se a relação de equivalência (ER). No caso da gaseificação a vapor, o mesmo foi fornecido a uma temperatura de 230 °C e a relação de vapor/biomassa (SB) foi alterada. Considerando todos os casos, um total de 39 testes foram realizados.

O PCI foi aumentado em 44% e 84% mudando o agente de gaseificação do ar para o vapor para casca de avelã e caule de algodão, respectivamente. No caso de gaseificação com ar, o PCI, bem como o teor de alcatrão do gás produzido aumentaram com a redução da relação ER.

Na base dos resultados experimentais, as correlações PCI-ER foram desenvolvidas. A taxa de aumento do PCI com diminuição de ER para casca de avelã foi significativamente maior do que para o caule de algodão. No caso de gaseificação com vapor, a relação SB dificilmente altera o PCI. Desta forma, o fluxo de vapor pode ser mantido a um valor mínimo, reduzindo o consumo de vapor.

Tabela 2. Valores obtidos para gaseificação com vapor

Investigador	Amostra de biomassa	Poder Calorífico de uma amostra de biomassa (MJ/kg)	Conteúdo de carbono da biomassa (%)	Material do leito	Temperatura da gaseificação (°C)	Vapor / Combustível	PC do gás (MJ/Nm ³)	Teor de alcatrão do gás (g/Nm ³)
Presente estudo -a	Haste do algodão	16,7 (PCI, D)	49,16 (D)	Areia sílica	765	1,69-0,52	H (PCI)	-
Presente estudo-b	Casca de avelã	18,8 (PCI, D)	55,48 (D)	Areia sílica	765	2,26-0,33	10,19-11,28 (PCI)	-
Rode et al.	Serragem	18,4 (PCS, -)	48,0 (D)	Alumina	800	4,7-1,1	8,59-10,31 (PCI)	-
Cui et al.	Samambaia	19,5 (PCS, -)	53,1 (D)	Alumina	800	2,0	9,68 (PCI)	15,5
Boateng et al.	Talo de arroz	-	37,8 (-)	S. e areia calcárias	750	-	10,80 (PCS)	-
Rapagná et al.	Casca castanha	18,4 (PCI, O)	50,7 (D)	Areia sílica	770	1,0	13,02 (PCI)	43,0

PCS: Poder calorífico superior. PCI: Poder calorífico inferior. D: base seco. Daf: base seca livre e cinzas. O: Base original.

Tabela 3. Comparação dos resultados obtidos com mistura ar/vapor

Agente de gaseificação	Ar				Vapor	
Biomassa	Haste do algodão				Haste do algodão Casca nozes	
Relação de equivalência	0,71	0,36	0,68	0,25	-	-
Vapor/Combustível, (kg/h)	-	-	-	-	0,52	0,33
CO (% v/v)	9,67	10,51	10,67	24,78	15,16	38,52
CO ₂ (% V/v)	11,55	8,38	15,23	15,38	9,09	7,63
CH ₄ (% V/v)	2,34	3,05	3,27	8,41	4,29	3,51
H ₂ (% V/v)	4,01	7,61	4,98	15,63	23,18	47,80
O ₂ (% V/v)	0,52	0,38	0,18	0,23	0,86	0,08
N ₂ (% V/v)	71,93	70,07	65,68	35,58	47,44	2,48
Total (% v/v)	100	100	100	100	100	100
PCI (MJ/Nm ³)	2,49	3,24	3,05	7,83	5,95	11,28

Estes resultados permitem comparar valores de parâmetros de operação com diferentes biomassas e razões de equivalência e de resultados com o uso de vapor no projeto em desenvolvimento.

No trabalho de KIM et al., 2013, a gaseificação de biomassa lenhosa em leito fluidizado borbulhante foi investigada em uma escala piloto, sem especificar dimensões do reator. Ar foi utilizado como o agente de gaseificação. O combustível foi introduzido na parte superior do gaseificador e o ar foi introduzido a partir da parte inferior através de um distribuidor conforme Figura 7. A fim de controlar a composição do gás produzido,

as quantidades de biomassa e ar de gaseificação foram variadas. A distribuição de temperatura no gaseificador e a composição do gás de síntese foram monitoradas. Mostrou-se que a distribuição das zonas de reação no gaseificador pode ser controlada pela taxa de injeção de ar e a composição do gás de síntese pela relação de equivalência. O poder calorífico do gás obtido foi de $4,7 \text{ MJ/Nm}^3$ e considerado adequado para a geração de energia usando um motor a gás.

Pelos valores da relação H_2/CO obtidos, é possível concluir que a gaseificação com ar não é adequada para a obtenção de gás para a síntese de Fischer Tropsch, sendo necessária a gaseificação com vapor superaquecido ou oxigênio para obtenção de relações próximas a 2. A Figura 7 mostra o desenho esquemático do gaseificador de bancada e uma fotografia do mesmo na Figura 8.

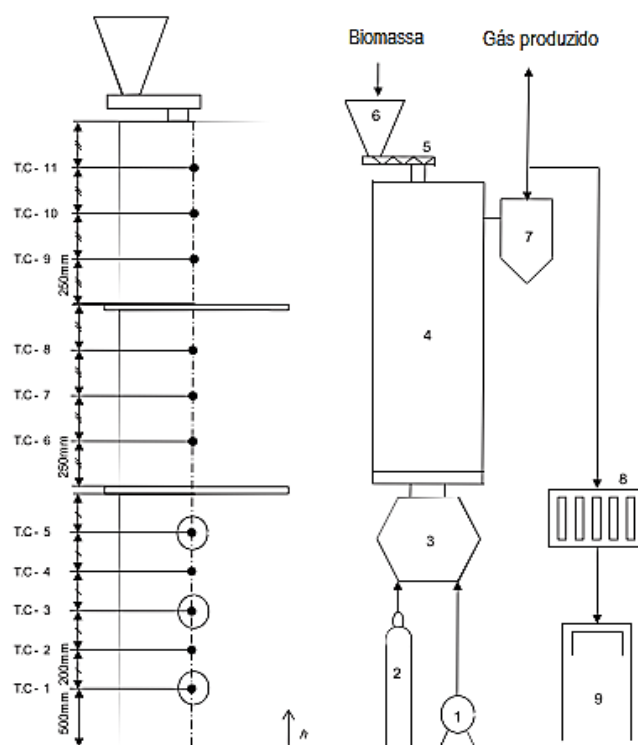


Figura 7. Diagrama esquemático do sistema de gaseificação e os pontos de medição de temperatura; 1: ar comprimido, 2: GLP, 3: câmara de pré-aquecimento, 4: gaseificador, 5: alimentador tipo parafuso, 6: funil, 7: ciclone, 8: Filtro de alcatrão, 9: Analisador de gás, conforme KIM et al., 2013.

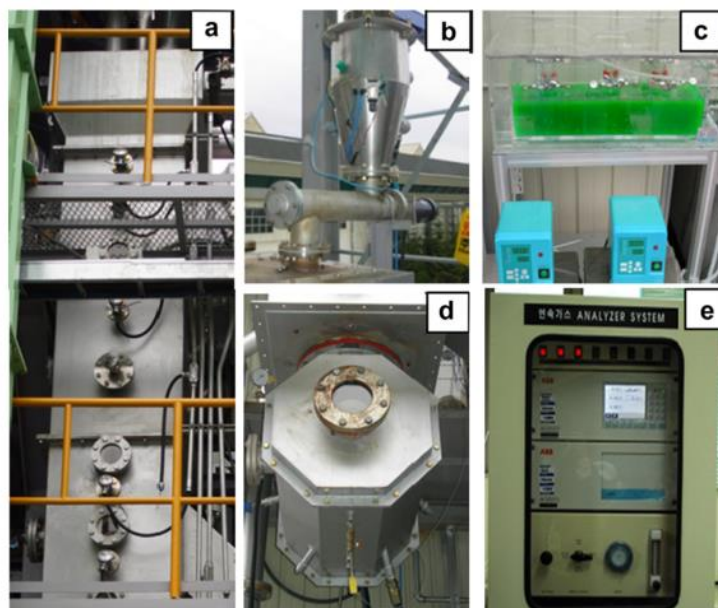


Figura 8 – Fotografia do banco experimental utilizado por (KIM et al., 2013).

Tabela 3. Resultados obtidos por (KIM et al., 2013).

Concentração da composição do gás de síntese					Comparação do desempenho do gaseificador com estudos anteriores				
Caso	1	2	3	4		SEI	ISU	EPI	Este estudo
H ₂	14,5	16,1	16,5	15,2	Tipo	BFB	BFB	BFB	BFB
CO ₂	16,0	16,0	16,4	17,0	Combustível	Madeira	Milho	Madeira	Pellets de madeira
Composição do gás (%)	O ₂	0	0	0	Ag. de Gaseificação	Ar	Ar	Ar	Ar
	CO	13,8	15,0	16,1	Temp. (°C)	650-815	730	650	750-800
	CH ₄	4,0	4,6	5,3	CO	15,5	23,9	17,5	16,1
	Total	48,2	51,6	54,2	H ₂	12,7	4,1	5,8	16,5
					CO ₂	15,9	12,8	15,8	16,4
PCI (MJ/Nm ³)	4,7	5,3	5,7	4,7	CH ₄	5,72	3,1	4,65	5,3
					H ₂ O	Seco	Seco	Seco	Seco
					H ₂ /CO	0,8	0,2	0,3	1

SEI - Southern Electric International Inc. / ISU - Iowa State University / EPI - Energy Product of Idaho.

Estes resultados são importantes para dar suporte ao modelo de equilíbrio químico para o projeto do gaseificador através da comparação de dados de entrada e saída para diferentes biomassas e efetuar comparações importantes sobre a composição dos gases de saída, bem como em relação aos valores do PCI do gás de síntese.

Conforme SUN et al., 2013, experimentos foram realizados para estudar as características de gaseificação de biomassa em leito fluidizado usando areia e misturas de alumina e zeolita como materiais do leito, sendo as dimensões principais do

gaseificador: altura de 500 mm, diâmetro interno de 50 mm, aquecido por resistência de 2,5 kW. A análise foi conduzida para investigar os efeitos de diferentes parâmetros de operação, incluindo temperatura do material do leito de gaseificação variando de 600°C a 900 °C. Também o enriquecimento de oxigênio no agente de gaseificação de 21 vol.% a 50% vol. foi analisado. Alterando a vazão de vapor de 1,08 kg/h a 2,10 kg/h. Assim foram determinadas as influências destas variações na composição do gás e eficiência a frio. Os resultados da cromatografia gasosa mostram que as principais espécies de gases gerados foram H₂, CO, CO₂, CH₄ e C₂H₄.

Areia industrial como material do leito, se mostrou mais adequada para gaseificação de biomassa em ar enriquecido com oxigênio. As características físicas da estrutura porosa foram mais favoráveis para a transferência de calor, produzindo o craqueamento de hidrocarbonetos pesados e gerando mais hidrogênio.

A produção de gás rico em hidrogênio aumentou com o aumento da temperatura de gaseificação. A concentração de hidrogênio melhorou de 22,52 vol.% para 36,06% vol., enquanto que a concentração de CO foi reduzida de 37,53 vol.% para 28,37% vol. e consequente aumento da temperatura de 600 °C a 900°C, usando fluxo de vapor de 1,56 kg/h.

Com o aumento da concentração de oxigênio, a concentração de H₂ foi aumentada de 12,36% para 20,21%. Durante os intervalos das condições experimentais analisadas, o valor real do fluxo de vapor (por exemplo, 1,56 kg/h) foi avaliado como valor ótimo para a gaseificação.

Tabela 4. Resultados obtidos no trabalho de Sun et al. (2013)

Condições de operação	1	2	3	4	5	6	7	8
Vazão de alimentação (kg/h)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Material do leito	S	P	S	P	S	P	S	P
Concentração de oxigênio (%)	40	40	30	30	0	0	0	0
Temperatura (C)	700	700	800	800	800	800	900	900
Relação de equivalência (%)	0,4	0,4	0,4	0,4	0	0	0	0
Fluxo de vapor (kg/h)	0	0	0	0	1,86	1,86	1,56	1,56
Composição do gás (v%)								
H ₂	8,03	15,41	10,92	18,52	17,90	24,87	20,74	36,06
CO	33,20	38,00	36,23	37,48	38,52	30,84	34,85	28,37
CH ₄	11,46	12,79	13,20	13,68	14,91	15,13	15,52	10,18
CO ₂	35,33	25,60	32,56	24,41	20,54	21,33	21,25	22,15
C ₂ H ₄	9,90	6,85	5,16	5,53	6,92	6,91	6,71	2,57
C ₂ H ₆	2,08	1,35	1,93	0,38	1,21	0,92	0,93	0,67
Rendimento de gás (Nm ³ /kg)	0,72	1,08	1,04	1,38	1,19	1,63	1,37	1,84
Poder calorífico superior (MJ/Nm ³)	17,52	17,15	15,86	16,31	18,32	18,11	18,13	14,33

Nota: S é areia industrial geral, e P é meio poroso.

Os resultados da Tabela 4 permitem obter dados importantes relativos aos resultados obtidos no projeto e comparação com gaseificação utilizando ar e vapor a fim de confirmar as projeções efetuadas com o modelo de equilíbrio químico desenvolvido para a análise do gaseificador projetado e construído, visando obtenção de resultados compatíveis com os obtidos pelo autor, bem como de melhorar a eficiência do reator desenvolvido.

BROER et al., 2015, construíram um gaseificador de leito fluidizado de 25 kg/h em escala piloto conforme Figura 9, alimentado por oxigênio / vapor e sistema de limpeza de gás de síntese sendo desenvolvido para converter um tipo de gramínea comum nas pradarias do hemisfério norte (*panicum virgatum*) em gás de síntese limpo. O sistema foi dimensionado para operação em pressões de 1 bar. Um sistema de aquecimento auxiliar foi adicionado para simular a operação quase adiabática de gaseificadores de grande escala comercial e apresentou-se eficaz para temperaturas de gasificação até 900 °C.

Após a remoção de partículas sólidas através de ciclones, foi utilizada uma operação de limpeza de gás quente com base na pulverização de óleo para remover alcatrões. Os compostos de enxofre foram removidos por adsorção em fase sólida. A amônia foi removida por lavagem com água.

Os testes de gaseificação com vapor e oxigênio foram realizados para razões de equivalência (ER) entre 0,21 e 0,38 usando capim elefante. As medições no gás de síntese bruto e limpo incluíram a composição permanente do gás, hidrocarbonetos C₂, água, alcatrões pesados e leves, resíduos de gaseificação (carvão e cinzas), sulfeto de hidrogênio (H₂S), sulfeto de carbonila (COS), bissulfeto de carbono (CS₂) e amônia NH₃.

As primeiras medições foram efetuadas para determinar cianeto de hidrogênio (HCN) para a gaseificação utilizando misturas de oxigênio e vapor. Os alcatrões pesados foram removidos com alta eficiência pelo método empregado, embora apresentando maior dificuldade de remoção. Os alcatrões leves reduziram a eficiência total de remoção de alcatrão para menos de 80%. O sistema de depuração de enxofre demonstrou 99,9% de eficiência de remoção, resultando em menos de 200 ppb de H₂S no gás limpo.

O sistema de lavagem com NH₃ também conseguiu uma eficiência de remoção superior a 99,9%, resultando em concentrações finais de NH₃ inferiores a 1 ppm. O esquema do gaseificador utilizado é mostrado na Figura 9 e sua fotografia na Figura 10.

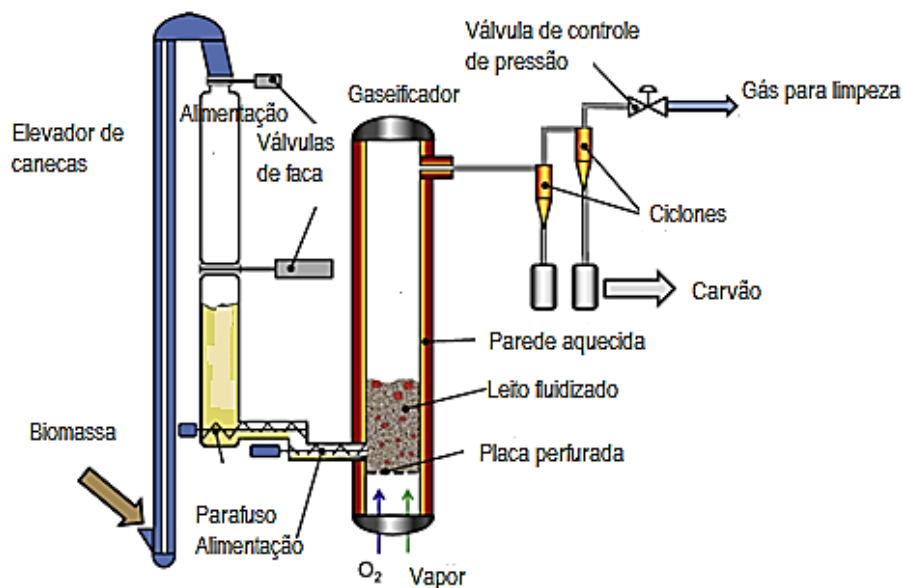


Figura 9. Sistema de alimentação e gaseificador em leito fluidizado segundo (BROER et al., 2015)



Figura 10. Sistema de alimentação pressurizado (1) e Gaseificador em leito fluidizado de 25 kg/h (2) por (BROER et al., 2015).

O gaseificador foi especialmente projetado para permitir a gaseificação pressurizada em condições essencialmente adiabáticas entre 650 e 900 °C. O vaso de pressão foi construído a partir de 489 mm de diâmetro interno em tubo de aço carbono de 3050 mm de comprimento. O tubo foi revestido com 19 mm de isolamento micro poroso seguido de 137 mm de refratário, resultando em um diâmetro interno de 178 mm. Cada

leito utilizado serviu a um propósito distinto. O isolamento micro poroso impediu que o tubo de aço excedesse os limites de temperatura admissíveis e minimizou a perda de calor do reator. O reator foi aquecido mediante 6 resistências de 4 kW cada uma, para um total de 24 kW. Os aquecedores foram controlados automaticamente para manter a temperatura do refratário ligeiramente acima da temperatura de gaseificação.

No caso do gaseificador projetado através das modelagens desenvolvidas para uma vazão mássica ade 10 kg/h de bagaço de cana, a potência elétrica necessária foi de 38 kW. Esta diferença pode ser explicada por diferenças na biomassa utilizada, bem como nas vazões de agentes gaseificantes empregados na condição de projeto do reator construído no NEST/Unifei.

(MOTA et al., 2015) efetuaram um trabalho experimental e aplicaram modelagem dinâmica de fluidos computacional (CFD) no sentido de aperfeiçoar a produção de gás de síntese de alto teor de hidrogênio e eficiência a frio durante a conversão termoquímica de linhito utilizando oxigênio e vapor como agentes de gaseificação de acordo com a Figura 11.



Figura 11. O sistema de reator de leito fluidizado construído (a) e Geometria simulada do reator de leito fluidizado(b).

A temperatura do leito foi mantida a 1023 K durante o teste de gaseificação do linhito. A fração volumétrica de hidrogênio no gás de síntese foi examinada em função das taxas de fluxo de oxigênio, de carvão e de vapor. Obteve-se uma concentração máxima de hidrogênio de 50% em base seca com baixas relações de oxigênio para carbono e as eficiências a frio apresentaram-se na faixa de 80 e 90%.

Os resultados experimentais obtidos na composição do gás produzido e a eficiência a frio foram razoavelmente similares aos estimados pelas simulações no CFD e

razoavelmente comparáveis com um gaseificador de leito fluidizado circulante (TRIG, do inglês), como se mostra na Tabela 9.

Tabela 5. Medições da composição do gás de produto como uma função da relação O/C.

Espécie	Teste 1	Teste 2	Teste 3	TRIG	Teste 4	Teste 5	Teste 6
H ₂	49,2	42,2	38,5	37,8	37,6	33,7	31,6
CO	12,2	13,6	14,5	26	15,8	16,2	13,2
CO ₂	30,8	31,6	32,7	29,5	36	38,5	34,4
CH ₄	3,2	2,9	2,5	5,2	2,6	2,3	2,3
H ₂ S	0,4	0,6	0,6	0,5	0,7	0,6	0,5
N ₂	0,2	2,6	3,3	0,1	1,5	2,4	13,6
Temperatura (°C)	750	750	750	900	750	750	750
O / C	0,8	0,9	1,1	0,34	1,2	1,4	1,6

O reator de leito fluidizado foi construído a partir de um tubo de aço inoxidável 304 e diâmetro interno de 0,0762 m e 1,651 m de altura. A massa de areia introduzida foi de 2,7 kg (correspondente a uma altura de leito de 30,5 cm) atuando como meio de fluidização no interior do reator.

Vapor e oxigênio foram pré-aquecidos até 600 K, entrando a partir do fundo do reator, fluidizando o leito de areia. O carvão entrava no lado do reator, acima do leito de areia fluidizado. As densidades de partículas de areia e de carvão foram medidas e os valores apresentados foram 2650 kg/m³ e 833 kg/m³, respectivamente. Para as partículas de areia e de carvão foram assumidos tamanhos de partículas uniformes de 500 e 400 micras respectivamente.

O reator foi aquecido externamente com três conjuntos diferentes de aquecedores cerâmicos, capazes de atingir a temperatura de operação alvo (1023 K) para combustão em leito fluidizado e gaseificação. A temperatura do reator foi controlada por termopares em cada zona localizada na parede exterior do reator. Além disso, três termopares em cada zona localizada no interior do reator foram usados para monitorar a temperatura do reator. Um manômetro de pressão diferencial foi usado para verificar as características de fluidização dentro do reator.

Um ciclone foi usado para remover qualquer matéria sólida em partículas, tal como cinzas ou fuligem e foi mantido isolado para manter o gás quente.

Estes dados para gaseificação com oxigênio servem de base para a comparação com o modelo hidrodinâmico e termodinâmico desenvolvido, apresentando valores bem próximos aos obtidos no projeto em questão.

(PINTO et al., 2015) pesquisaram a gaseificação de resíduos de lignina usados com a finalidade de obter um gás adequado para a produção de energia. O resíduo de

lignina foi obtido a partir de uma planta de etanol celulósico de segunda geração. O aumento da temperatura e a introdução de vapor favoreceram a formação de H_2 , enquanto que os hidrocarbonetos (C_nH_m) e os conteúdos de alcatrão diminuíram. O aumento da relação de equivalência (ER) também diminuiu os hidrocarbonetos e os teores de alcatrão, mas o valor do poder calorífico do gás de síntese (PCS) foi reduzido. O uso de minerais naturais aprimorou a gaseificação de lignina.

A adição de dolomita no leito resultou no maior teor de H_2 no gás de síntese e em teores mais baixos de C_nH_m e alcatrão. Os resultados obtidos no gaseificador de bancada foram confirmados em escala piloto. No entanto, conforme o tempo de residência no gaseificador piloto foi aumentado, ocorreu um aumento na geração de gás e uma melhora na concentração de H_2 e CH_4 . O teor de alcatrão diminuiu.

Após a limpeza a quente do gás, a composição final mostrou-se adequada para uma ampla faixa de aplicações (por exemplo, produção de energia e síntese de produtos químicos), uma vez que permanecia substancialmente enriquecida em hidrogênio, enquanto que o alcatrão e os hidrocarbonetos gasosos mais pesados foram praticamente extintos. Os esquemas das instalações utilizadas são mostrados nas

Figura 12 e

Figura 13.

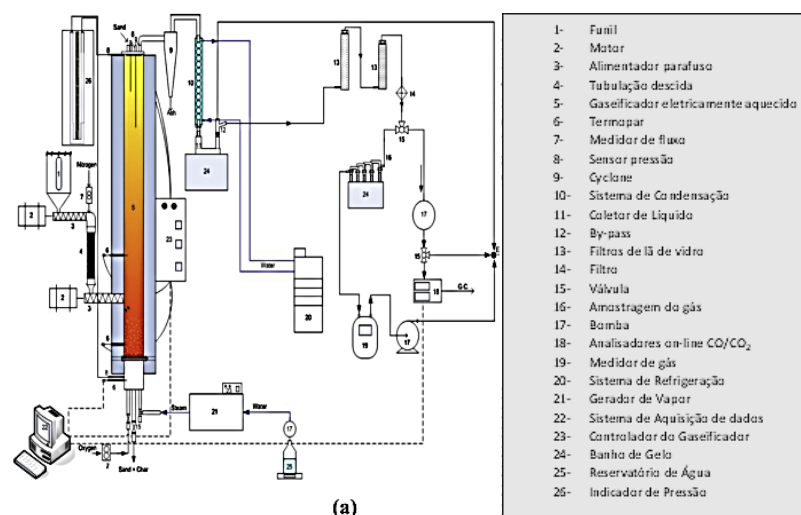


Figura 12. Gaseificador de bancada (a) utilizado por (PINTO et al., 2015)

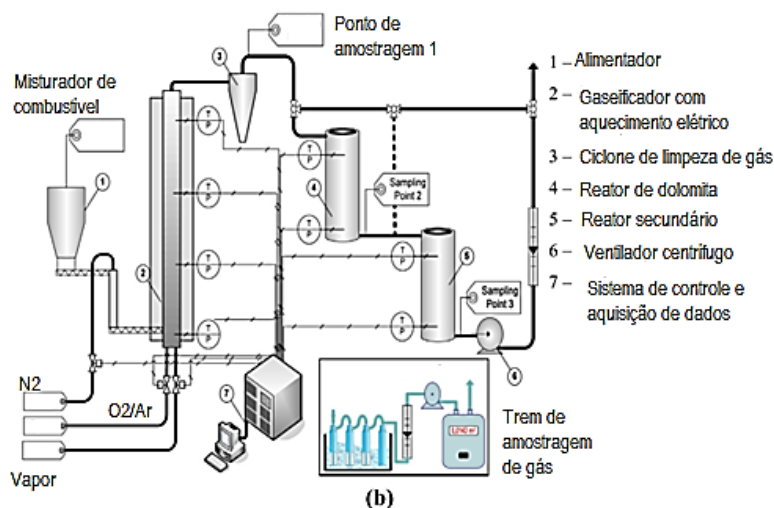


Figura 13. Instalação Piloto (b) por (PINTO et al., 2015).

O gaseificador de leito fluidizado borbulhante atmosférico, foi construído em tubo de aço e isolado com refratário, sendo o diâmetro interior de 80 mm e com uma altura de 1500 mm. O vapor e o oxigênio foram alimentados através de um distribuidor de mistura localizado na base do reator. A lignina foi alimentada continuamente no reator através de um alimentador de parafuso.

Para ajudar na alimentação e evitar o refluxo de gás, foi utilizado um pequeno fluxo de nitrogênio no sistema de alimentação, que também foi arrefecido a água para evitar o entupimento. Areia de sílica, isolada ou misturada com minerais de baixo custo, foi utilizada como leito de fluidização. As temperaturas de topo, média e do fundo em cada reator foram medidas no eixo e mantidas no valor desejado. A temperatura do gás após o ciclone foi medida em torno de 600 °C operando a temperatura de gaseificação de aproximadamente 850 °C.

Os resultados obtidos na escala de bancada foram utilizados para ensaios utilizando a instalação de gaseificação em escala piloto. Este reator foi construído em seção quadrada de 0,2 m e 3,7 m de altura, com a possibilidade de aquecer o reator com um total de 30 kWth.

O vapor e o oxigênio foram alimentados através de um distribuidor de gás na base do reator. Após a passagem pelo ciclone, o gás foi coletado a fim de determinar o teor de alcatrão e analisar o conteúdo de CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, O₂ e C_nH_m por cromatografia. Na Figura 14 são apresentados os resultados da composição química dos gases (base seca e livre de nitrogênio) obtidos na em instalação de bancada. Uma diminuição do teor de

H₂ conforme a relação ER foi incrementada, devido às reações de oxidação do carbono, que induzem a formação de CO e CO₂.

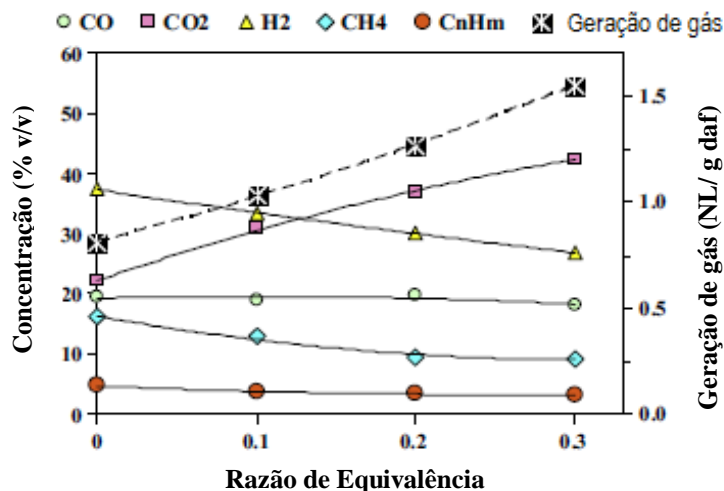


Figura 14. Efeito da relação equivalente (ER) no rendimento do gás e na composição do gás em seco e livre de nitrogênio. Dados experimentais obtidos na instalação em bancada.

Já na Figura 15, são mostrados os efeitos da injeção de vapor na composição do gás produzido, onde se pode observar que para relações SB acima de 0,7 a concentração do H₂ não apresenta incrementos significativos conforme o autor.

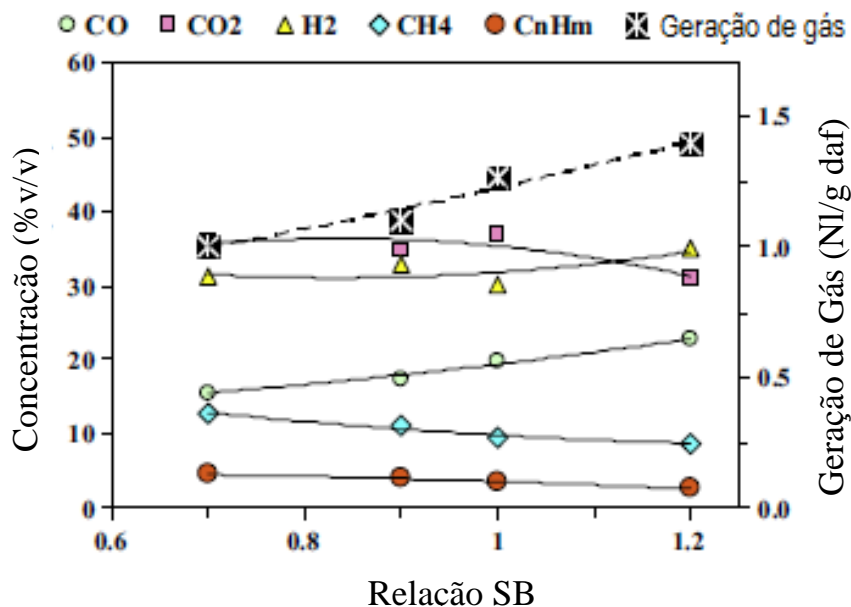


Figura 15. Efeito da vazão de vapor na geração de gás e na composição do gás em base seca livre de nitrogênio. Dados experimentais obtidos na instalação em bancada. Composição é apresentada em base seca livre de cinzas.

Os resultados obtidos para a gaseificação com ar enriquecido servem de base comparativa para os resultados de composição de gases obtidos no modelo desenvolvido para o projeto e dimensionamento do reator construído, sendo que apesar de diferenças na biomassa utilizada e nas condições de operação, os valores das composições dos gases conforme variação de ER e SB se encontram coerentes com os obtidos no projeto através do modelo produzido, bem como das dimensões obtidas.

Sylvain Fremaux et al. (2015) construíram um reator de leito fluidizado para estudar o efeito da relação vapor/biomassa, tempo de duração das experiências, temperatura do reator e tamanho de partícula da biomassa sobre o rendimento de hidrogênio e o teor de alcatrão produzidos durante a gaseificação da biomassa utilizando vapor como agente de gasificação. Um diagrama esquemático da configuração experimental é mostrado na Figura 16.

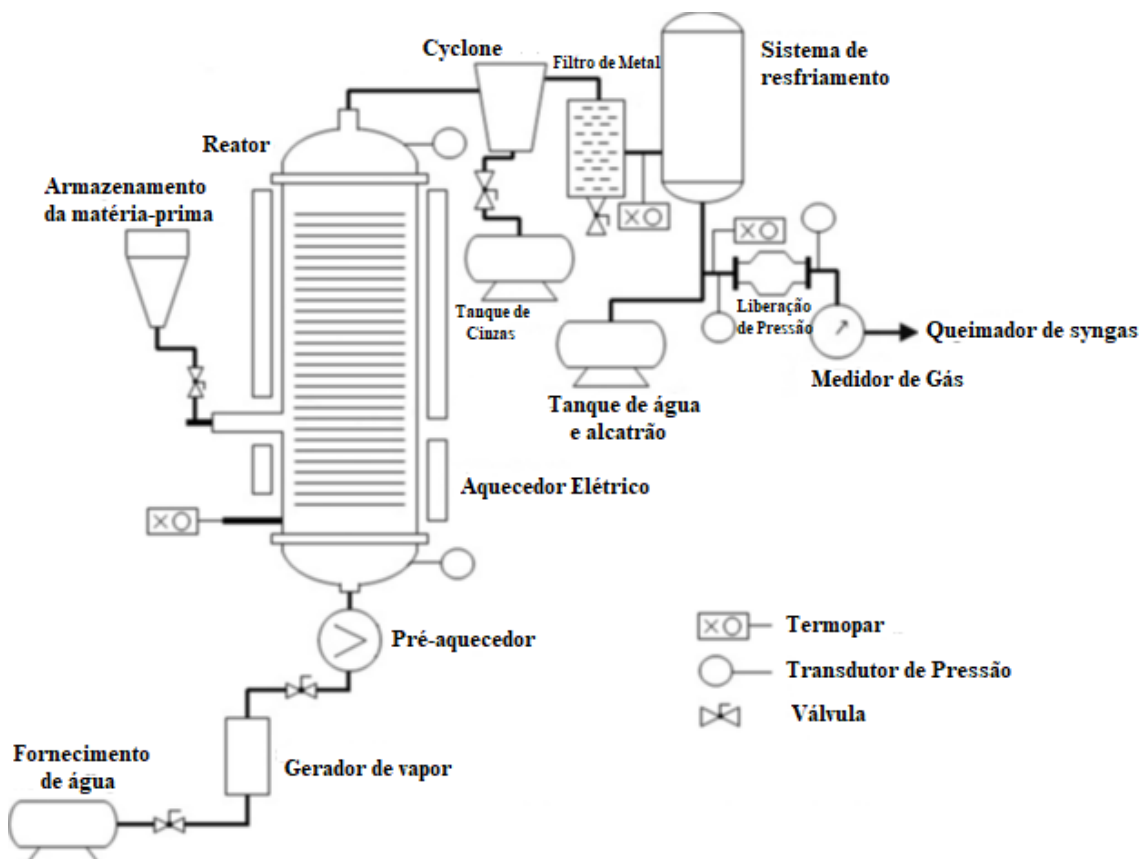


Figura 16. Esquema do sistema de gaseificação de leito fluidizado em escala de laboratório (Sylvain Fremaux et al, 2015).

O sistema inclui o gaseificador (3,5 m de altura, 0,3 m de diâmetro), tanque de armazenamento de matéria-prima (10,2 m³), ciclone, filtro de metal, sistema de refrigeração e assim por diante. O gaseificador foi construído em aço inoxidável com uma espessura de 0,3 µm, aquecido até 900 °C por dois aquecedores elétricos de 2 kW. Areia

de sílica de 0,5 mm foi usada como material do leito. Os resíduos de madeira amostrados foram secos e esmagados para um tamanho de partícula abaixo de 5 mm. Depois de ser peneirada, três diferentes intervalos de tamanho, 0,5 a 1 mm, 1 a 2,5 mm e 2,5-5 mm foram obtidos. Sob as condições experimentais, a velocidade mínima de fluidização é colocada na faixa de 0,1 a 0,14 m/s enquanto a velocidade nominal de fluidização na entrada do reator é colocada na faixa de 0,12 a 0,25 m/s.

Todos os testes foram realizados com uma vazão de vapor de 1,2 ml/min e uma taxa de alimentação de biomassa de 1,0-2,5 kg/h. O efeito da temperatura e relação vapor/biomassa na produção do alcatrão foi estudada na faixa de 700-900 °C e SB 0,5 a 1,0 respectivamente.

Os resultados mostraram que o aumento da taxa de vapor/biomassa leva a um aumento de hidrogênio e dióxido de carbono. O aumento da temperatura conduz a uma composição de hidrogênio mais elevada, resultante da reforma a vapor e do craqueamento de hidrocarbonetos. A máxima concentração de hidrogênio de 60,1 g/kg de combustível foi alcançada a 900 °C.

Os resultados obtidos pelos autores são compatíveis com as dimensões do reator projetado embora a taxa de alimentação de biomassa seja em torno de 20% do gaseificador projetado, com potência de aquecimento compatível com o modelo produzido considerando-se às proporções utilizadas e temperatura de operação projetadas, bem como nas dimensões obtidas pelos modelos hidrodinâmicos e termodinâmicos utilizados neste trabalho através do modelo desenvolvido, confirmando os dados de saída e de variações nas variáveis de entrada.

AGLOMERAÇÃO E COLAPSO DO LEITO – ESTADO DA ARTE

Um dos aspectos mais relevantes no processo de gaseificação a partir de gaseificadores de leito fluidizado, além dos agentes de gaseificação, é a perda da velocidade de fluidização da mistura leito/partículas sólidas – um dos principais problemas operacionais destes sistemas; começando pela aglomeração da própria mistura de sólidos envolvidos no processo de gaseificação e finalizando com o colapso do sistema de leito fluidizado.

A fim de obter uma distribuição homogênea da temperatura no interior do sistema de gaseificação, e consequentemente melhorar sua eficiência de conversão, os sistemas de fluidização são acompanhados de um material inerte (leito a ser fluidizado,

normalmente utiliza-se areia de sílica ou alumina), o qual facilita a transferência de calor entre as partículas do próprio leito, combustível e cinzas geradas pelo próprio combustível.

Os componentes inorgânicos (metais alcalinos) dos combustíveis sólidos, presentes nas cinzas após gaseificação, tais como potássio (K) e sódio (Na), tendem a ser uma fonte de aglomeração, principalmente pela formação de silicatos de baixo ponto de fusão quando estes metais alcalinos reagem com a sílica da areia.

O conteúdo deste material inorgânico pode variar muito entre os combustíveis, especialmente em determinadas biomassas, bem como em alguns tipos de carvão de baixa qualidade, onde o teor de metais alcalinos pode ser bastante elevado. Desta forma, quando os metais alcalinos e a sílica estão presentes no sistema de fluidização, podem formar compostos complexos como silicatos de sódio ou potássio de baixo ponto de fusão (chamados de misturas eutéticas), onde seu ponto de fusão é mais baixo do que os componentes individuais conforme os diagramas de fases correspondentes.

Como consequência, as partículas do leito fluidizado tendem a serem revestidas com uma leito adesivo e viscoso, produto da fusão das misturas eutéticas de silicatos, como mostra a **Figura 17**.

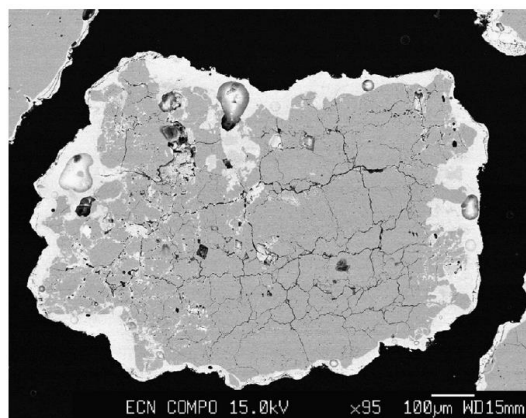


Figura 17. Leito adesivo e viscoso formado na superfície do leito fluidizado produto da fusão eutética Bartels, et al. (2008).

Portanto, uma vez que as partículas do leito apresentam superfície viscosa, promovendo a formação de aglomerados de maior tamanho (partículas mais densas) tem início em função da formação de ligações permanentes entre as partículas.

Finalmente, se este processo não é detectado ou evitado antecipadamente, este efeito pode ser propagado e provocar uma defluidização parcial ou total do leito,

resultando no colapso do leito e posteriormente numa parada iminente do sistema de gaseificação.

Estes resultados são compatíveis com as projeções efetuadas no que concerne às projeções efetuadas com modelagem termodinâmica efetuadas no capítulo 4, utilizando-se diagrama de fases dos principais óxidos envolvidos no processo de aglomeração.

ASPECTOS GERAIS DA AGLOMERAÇÃO E MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS

Segundo Bartels, et al. (2008), a aglomeração é considerada como um dos principais problemas nos processos térmicos de conversão de biomassa, particularmente em sistemas de leito fluidizado a alta temperatura, onde o mecanismo de aglomeração de partículas envolve uma complexa interação de fenômenos associados à hidrodinâmica, transformações químicas, reologia do leito fluidizado e interações entre as partículas sólidas envolvidas no processo.

De maneira geral, a aglomeração de partículas é influenciada pela hidrodinâmica do sistema de fluidização e pelas forças intermoleculares entre as partículas envolvidas no mesmo sistema. Estas forças se derivam principalmente das interações de Van Der Waals (forças fracas de atração ou repulsão entre as próprias moléculas, diferente das ligações covalentes, iônicas e metálicas mais robustas em nível intramolecular), das forças eletrostáticas e das forças de interpartículas causadas pela presença de uma camada líquida formada sobre a superfície dos sólidos, produto da fusão dos compostos eutéticos procedentes da formação de cinzas após combustão ou gaseificação da biomassa.

Conforme uma destas forças intermoleculares se aproxima da força gravitacional exercida sobre a partícula, o sistema de partículas torna-se uma mistura complexa na fase sólido-líquido, altamente viscosa e adesiva, facilitando a formação de aglomerados cada vez maiores e, assim, uma mudança iminente do regime de fluidização podendo resultar no colapso total do sistema.

As características hidrodinâmicas do sistema de fluidização e os processos de aglomeração de partículas são altamente influenciadas pela temperatura do sistema. Quando as partículas começam a se conectar, produto da colisão entre elas e de suas camadas adesivas, a viscosidade aparente aumenta e torna-se difícil a mistura com o material inerte do leito fluidizado, que por sua vez, provoca uma distribuição não uniforme de temperatura ao longo do sistema de combustão ou gaseificação.

Além disso, a formação contínua de aglomerados faz com que a distribuição de tamanho das partículas envolvidas seja mais heterogênea, o que pode resultar numa segregação ou separação do leito no interior do sistema de fluidização. Assim, aparecem zonas de maior concentração de partículas e uma distribuição de temperatura heterogênea, o que finalmente causa a formação de pontos quentes críticos no sistema de fluidização, incrementando os problemas de operação destes sistemas resultando da defluidização e colapso do leito.

A maioria dos incidentes de aglomeração em sistemas de combustão ou gaseificação em leito fluidizado são induzidos pelas reações químicas envolvidas e pelas condições de temperatura no processo de conversão térmica. Os processos de aglomeração de partículas são gerados a partir da geração de cinzas e sua interação com o material do leito e demais partículas sólidas.

Dependendo do tipo de compostos volatilizados durante a conversão térmica do combustível, formam-se cinzas com alto ou baixo ponto de fusão, naturalmente dependerá da composição química do combustível, onde as cinzas procedentes de combustíveis com um alto teor de álcali (K e Na) tenderão a ter um ponto de fusão baixo quando comparados com outros tipos de compostos. No caso particular da biomassa, é conhecido que a composição química da biomassa pode variar, porém as cinzas derivadas da biomassa normalmente são compostas de óxidos de silício, cálcio, potássio e alumínio, principalmente.

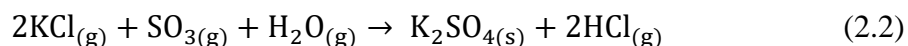
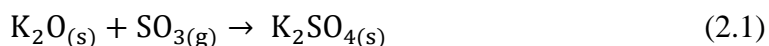
Durante o processo de conversão térmica, os elementos alcalinos presentes na biomassa eventualmente são volatilizados junto com espécies orgânicas, podendo reagir com os íons de cloreto, hidróxido, óxido, sulfuretos e/ou carbonatos presentes na biomassa.

Entretanto, existe uma maior afinidade química entre os íons metálicos alcalinos e alcalino-terrosos com os íons de sulfato, carbonato e cloreto, os quais tendem a se associar durante a formação de cinzas. A presença de sílica na biomassa, em caso particular, pode afetar significativamente a fração de íons alcalinos liberados para a fase gasosa, devido à forte afinidade química entre eles e a sílica, ficando presos ou fixos na fase sólida.

Assim, a formação de cinzas durante a combustão ou gaseificação da biomassa em sistemas de leito fluidizado, incluem a formação de silicatos de sódio, potássio e cálcio, principalmente; mas também são formados sulfatos, carbonatos e outros e alguns outros compostos procedentes das reações nas fases sólido-sólido.

A presença de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (Na, K, Ca, Mg) e de sílica, desempenham um papel central na formação de aglomerados complexos de baixa temperatura de fusão, tais como K_2O-SiO_2 ou $K_2O-CaO-SiO_2$, onde a temperatura eutética (ponto de fusão) destes compostos está em torno de 770 °C, bem menor do que as temperaturas típicas de combustão ou gaseificação em sistemas de leito fluidizado (800-950 °C). Portanto, a probabilidade de fusão destes silicatos alcalinos incrementa-se, o que faz com que as partículas se tornem adesivas e aumentam seu tamanho conforme as colisões ocorrem.

Quando estão presentes compostos ricos em alumina, as reações químicas nas fases sólido-sólido das partículas podem resultar na formação de silicatos de álcali-alumínio ($K_2O-Al_2O_3-SiO_2$), o qual têm uma temperatura de fusão muito mais elevada e, por consequência, o risco de aglomeração pode ser reduzido. Entretanto, as reações químicas entre as fases gás-sólida podem alterar a composição das cinzas, como acontece com os óxidos de enxofre, onde as baixas temperaturas de operação menores que 800 °C agem no sentido de favorecer a formação de sulfato de potássio (K_2SO_4), o qual apresenta uma temperatura de fusão mais alta do que a temperatura eutética dos silicatos alcalinos. Duas das possíveis reações químicas que conduzem à formação de sulfato de potássio são mostradas a seguir:



Lin, et. al (2003) sugeriram que o início da aglomeração ocorre em torno da queima de partículas de carvão, com base em experimentos de combustão em batelada e escala laboratorial. Durante a combustão de carvão, a temperatura das partículas de carvão que participam da oxidação é mais elevada do que a temperatura do leito, fazendo com que a matéria inorgânica contida nas partículas de carvão se funda e escorregue ao longo da superfície.

Isto torna as partículas de carvão adesivas, facilitando a captura de outras partículas como a areia, após a colisão, formando aglomerados de maior tamanho e com revestimentos de areia na superfície bastante viscoso. Outros mecanismos de formação de aglomerados têm a ver com a aglomeração induzida por fusão e por revestimento. No processo de aglomeração induzida por fusão, as partículas de cinza fundida no meio de partículas em colisão, agem como uma “cola” ou adesivo para mantê-las ligadas.

Entretanto, a aglomeração induzida por revestimento consiste de uma camada uniforme, a qual é gerada lentamente a partir de depósitos acumulados de compostos inorgânicos na superfície das partículas. A Figura 18 mostra os principais mecanismos de aglomeração de partículas em sistemas de leitos fluidizados descritos por (BARTELS et al., 2008). O mecanismo de gaseificação do combustível libera umidade presente na biomassa, bem como materiais voláteis como o alcatrão.

A queima do Alcatrão libera óxidos inorgânicos que reagem com o material inerte do leito formando misturas bifásicas cujos pontos eutéticos e eutetóides podem ser simulados conforme percentuais existentes em diagramas de fase secundários, ternários ou quaternários sendo uma das principais causas da perda de fluidização do leito. Além disso promovem a união de compostos inorgânicos causando aglomeração de partículas de cinzas e liberando as partículas de cinzas mais leves estas interações promovem a formação de compostos na fase líquida formando aglomerados através da união das partículas do leito. A reação na fase gás e a condensação promovem a emissão de HCl, SO₂, NO e aerossóis.

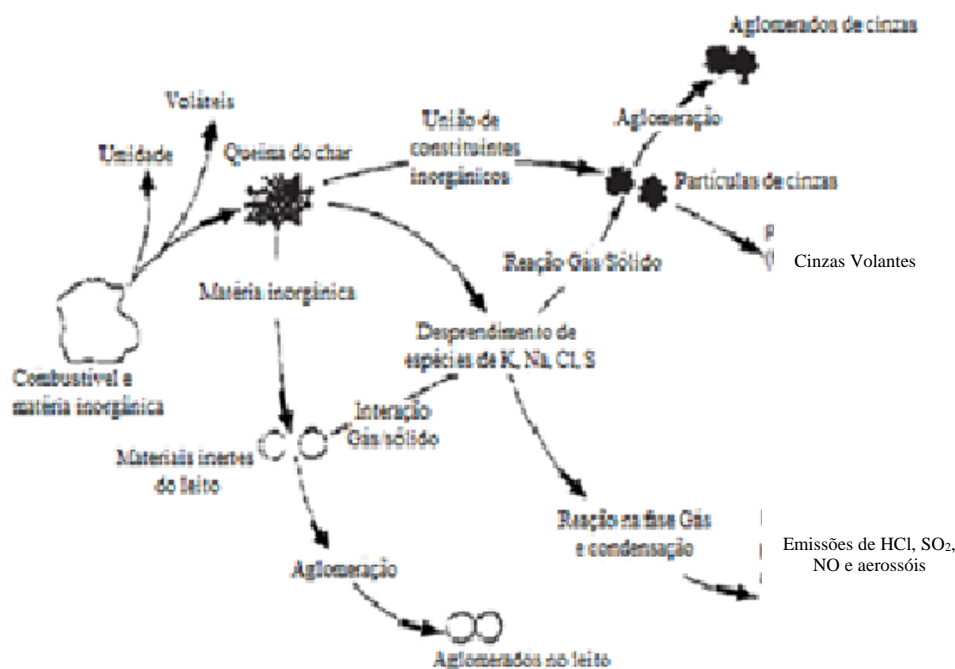


Figura 18. Principais mecanismos de aglomeração de partículas em sistemas de leitos fluidizados. Adaptado de (Bartels et al., 2008).

EXPERIÊNCIAS NA AGLOMERAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA PERDA DE FLUIDIZAÇÃO DO LEITO

Natarajan, et al. (1998) examinaram o processo de aglomeração do leito fluidizado (com quartzo e óxido de cálcio), particularmente à temperatura na qual começa o processo de aglomeração das partículas sólidas. O estudo abrange vários testes experimentais controlados de aglomeração em sistemas de gaseificação e combustão para alguns resíduos agrícolas tropicais, tais como: casca de arroz, bagaço de cana, palha de cana e resíduos de polpa de azeitona.

Os resultados mostraram que as temperaturas de aglomeração foram menores do que as obtidas pelos testes de fusão das cinzas, de acordo com a norma padrão ASTM (aproximadamente 1.600 °C), para todos os combustíveis considerados. Assim, as temperaturas iniciais de aglomeração durante o processo, tanto de gaseificação como de combustão, se apresentaram acima de 1.000 °C para a casca de arroz e bagaço – independente do material do leito fluidizado utilizado, como se pode observar na Tabela 6.

Tabela 6. Temperatura inicial de aglomeração das biomassas consideradas testadas com diferentes materiais de leito fluidizado. Adaptado de Natarajan, et al. (1998)

Biomassa	Temperatura do Início da Aglomeração na Combustão (°C)		Temperatura do Início da Aglomeração na Gaseificação (°C)	
	Quartzo	CaCO ₃ /CaO	Quartzo	CaCO ₃ /CaO
Casca de Arroz	1009	>1020	>1020	>1020
Bagaço	>1020	>1020	>1020	>1020
Palha da Cana	890	905	834	*
Azeitona	933	>1020	880	*

Para a palha de cana e os resíduos de azeitona, as temperaturas de aglomeração do leito durante a combustão foram relativamente menores (900 – 1.000 °C). Assim, durante o processo de gaseificação destas duas últimas biomassas, as temperaturas iniciais de formação de aglomerados estiveram entre 800 e 900 °C, para ambos os materiais de leito de fluidização testados (quartzo e óxido de cálcio). De acordo com os dados mostrados na Tabela 6, observa-se que as cinzas procedentes da palha da cana e dos resíduos de azeitona apresentaram maior conteúdo de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos em comparação com a casca de arroz.

De acordo com o autor isto pode explicar a redução da temperatura de aglomeração da palha de cana e dos resíduos de azeitona com relação à casca de arroz, onde a presença de álcalis promove a formação de misturas eutéticas de baixo ponto de fusão.

Com relação às cinzas derivadas do bagaço de cana, embora tenham mostrado maiores teores de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos em contraste com a casca de arroz, não foram observadas diferenças significativas na temperatura de aglomeração para ambos os materiais de leito testados. Esta maior concentração conduz à formação de compostos de baixo ponto de fusão, acelerando o processo de aglomeração e defluidização. Desta forma, o tempo de operação contínua do sistema de conversão térmica utilizando biomassas com uma alta concentração de íons metálicos alcalinos se reduz, como mostra a Figura 19 para o caso particular dos resíduos de azeitona. Neste gráfico não é mostrada a escala dos valores de pressão do leito pelo autor.

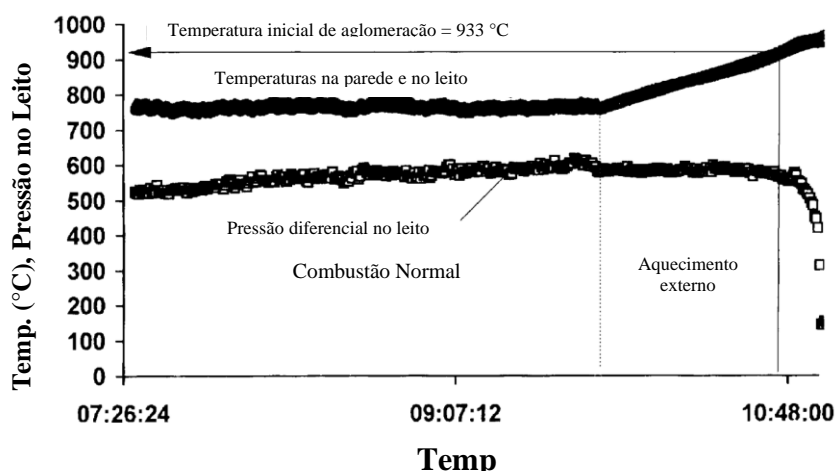


Figura 19. Perfil de queda de pressão e temperatura durante a combustão dos resíduos de azeitonas mediante leito fluidizado. Adaptado de Natarajan, et al. (1998)

De maneira geral, conforme a fusão das misturas eutéticas começam a aumentar a formação de aglomerados e seu tamanho, um incremento da temperatura interna do leito é evidenciado, e consequentemente a queda de pressão no leito se prolonga até o sistema entrar em colapso. Os autores sugerem o uso do bagaço de cana e casca de arroz em sistemas de gaseificação e/ou combustão de leito fluidizado, devido à maior temperatura de aglomeração previamente determinada.

Shabanian, (2016) estudaram o comportamento de leitos de fluidização borbulhantes em sistemas de combustão controlados de combustíveis sólidos, considerando uma faixa de temperaturas de operação entre 700 – 1.000 °C e velocidades de gás superficial de 0,6 até 1,5 m/s. O trabalho foi desenvolvido visando a possível

influência das forças hidrodinâmicas e de interpartículas no comportamento do leito fluidizado.

Com esta finalidade, o trabalho foi dividido em duas fases: a primeira delas foi estudar a influência da temperatura sobre a hidrodinâmica do leito fluidizado borbulhante, onde as forças hidrodinâmicas são dominantes, ou seja, predomina a força de arrasto imposta pelo agente de fluidização sobre as partículas (hidrodinâmica) perante às próprias forças experimentadas entre as partículas (interpartículas); na segunda fase, as características da superfície das partículas fluidizadas foram modificadas, principalmente pela formação de compostos eutéticos resultantes da reação química entre o material do leito e os metais alcalino-terrosos que foram introduzidos no leito durante diferentes períodos da combustão e a temperaturas elevadas.

Os resultados experimentais revelaram que a dinâmica do leito borbulhante de partículas a alta temperatura foi influenciada principalmente pela variação da densidade do gás com a temperatura, conseqüentemente, as mudanças físicas e/ou físico-químicas nas partículas fluidizadas devido ao aumento da temperatura e a variação nas propriedades físicas do gás de fluidificação, deverão ser cuidadosamente consideradas para sucesso no projeto e operação dos reatores de leito fluidizado gás-sólido a alta temperatura.

Kuo, et al. (2011) avaliaram, na gaseificação de resíduos madeira, os efeitos da temperatura e da utilização de aditivos na composição química do gás de síntese (H_2 , CO , CO_2 e CH_4) obtido durante o processo de aglomeração e/ou defluidização do material do leito empregado (areia de sílica - SiO_2). Também foram monitorados os principais poluentes orgânicos produzidos durante aglomeração do leito, tais como: hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, do inglês), benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno, denominados (BTEX, do inglês).

Os resultados indicaram que o conteúdo de hidrogênio aumentou conforme aumentou-se a temperatura, enquanto a concentração de CO , CO_2 e CH_4 diminuiu. Além disso, a concentração dos compostos orgânicos BTEX foram reduzidos significativamente pelo incremento da temperatura, passando de uma concentração de $250.000 \mu g/Nm^3$ até $50.000 \mu g/Nm^3$, quando a temperatura aumentou de $600^\circ C$ para $900^\circ C$, respectivamente. A concentração dos aromáticos tipos PAH mantiveram-se estáveis, em aproximadamente $100.000 \mu g/Nm^3$, apesar do incremento na temperatura.

A adição de CaO e Al_2O_3 favoreceu o aumento da produção de hidrogênio; os teores de ambos os poluentes orgânicos aumentaram com o tempo e diminuíram quando ocorreu

a aglomeração. A emissão de compostos PAH aumentou rapidamente quando o leito de SiO_2 não tinha aditivos, porém quando o CaO e Al_2O_3 foram adicionados durante o processo de defluidização, os compostos aromáticos foram adsorvidos.

DETECÇÃO DA AGLOMERAÇÃO

Paralelamente aos métodos de previsão introduzidos no último capítulo, muitos cientistas tentaram desenvolver mecanismos de detecção para operar plantas. Isso permitiria que os operadores reagissem aos primeiros sinais de aglomeração e assim permitir modificação dos parâmetros do processo.

Uma visão geral dos procedimentos possíveis é dada na Figura 20. A maioria desses métodos tenta detectar mudanças no comportamento fluidodinâmico do leito fluidizado devido ao aumento de forças adesivas ou crescimento das partículas. O principal diferencial consiste na alteração das propriedades físicas das características monitoradas. Uma exceção é a detecção de álcalis na fase gasosa no gás de combustão. (BARTELS et al., 2008) realizaram uma revisão completa sobre este tema.

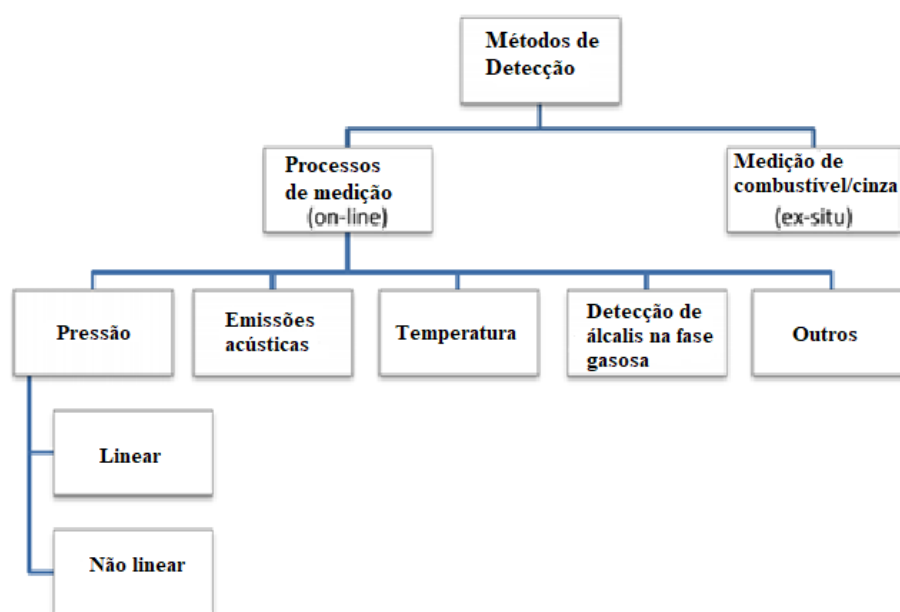


Figura 20- Métodos Teóricos derivados da composição das cinzas

A característica comum do conjunto final de métodos de previsão é sua dependência do combustível e da análises das cinzas geradas no processo. Com base nessas composições, os métodos para determinação comportamento da aglomeração por meio de cálculos termoquímicos, através de modelos semiempíricos em conta aspectos físicos e através de análises de regressão para formar índices adequados.

A principal fonte de erro, portanto, provavelmente ocorre durante a coleta da amostra de combustível. A composição da cinza pode variar drasticamente de uma árvore ou planta para a próxima e pode ser causada pela falta de homogeneidade no tipo de solo, uso de fertilizantes ou hidratação.

Para obter uma composição média de um lote de combustível sólido, a coleta de amostras múltiplas e sua mistura subsequente são recomendadas. Mantendo este pré-requisito em mente, os métodos teóricos funcionam muito bem na previsão de comportamento das cinzas, como demonstrado pela sua validação comum com resultados experimentais. Os requisitos de equipamento são complexos, sendo que a análise da composição pode ser realizada por laboratórios especializados e o tempo para sua avaliação é limitado apenas pela capacidade computacional.

IDENTIFICAÇÃO DA TENDÊNCIA À AGLOMERAÇÃO E MÉTODOS DE DETECÇÃO

Vários métodos para a detecção de aglomeração em leitos fluidizados têm sido propostos. A maioria deles são apresentados em duas categorias a seguir: (i) métodos de análise baseados em medições das cinzas do combustível ex-situ e (ii) métodos de análise baseados na medição de parâmetros de operação do processo on-line. Neste último, os métodos são classificados pelo tipo de medição Bartels, et al.,2008. Métodos de identificação da aglomeração por meio de caracterização das cinzas ex-situ.

Durante os processos de conversão de combustíveis sólidos, a formação de uma fase líquida por interações entre os compostos inorgânicos derivados de cinzas do próprio combustível pode levar à aglomeração, como foi descrito no capítulo anterior. Assim, um método de detecção da tendência à aglomeração de partículas, consiste em caracterizar a cinza do combustível.

A análise de cinzas do combustível compreende a caracterização física, isto é, a reologia de cinzas a alta temperatura, quanto a caracterização química dos principais compostos inorgânicos presentes no combustível. Todos estes métodos são realizados fora do sistema de conversão térmica do combustível (ex-situ) mediante leito fluidizado.

TESTES DE FUSÃO DE CINZAS – NORMA ASTM 1857-04

O teste de fusão de cinzas descrito pela Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (ASTM, do inglês) é um método à nível laboratorial, baseado no aquecimento de amostras de cinzas a partir das quais são extraídas quatro temperaturas características diferentes: (i) temperatura de deformação inicial, (ii) temperatura de amolecimento, (iii) temperatura hemisférica e (iv) temperatura de fluidez.

Dependendo da composição química das cinzas, as temperaturas do teste de fusibilidade podem variar. A temperatura de deformação inicial pode atingir valores entre 200-400 °C com relação a outras técnicas de medição, como o SEM ou a difração de raios X em amostras pulverizadas (XRD, do inglês).

ANÁLISE TÉRMICA E MECÂNICA DAS CINZAS

A análise térmica e mecânica (TMA, do inglês) de uma amostra de cinzas, compreende a determinação das temperaturas características de aglomeração e baseia-se nas medições da contração/expansão térmica de uma amostra de cinzas.

A amostra é colocada em uma célula, e uma força predeterminada é aplicada sobre ela por meio de um pistão, onde simultaneamente é aquecida a uma taxa de aquecimento definida. A mudança no comprimento da amostra é medida como uma função da temperatura, isto é, determina-se a denominada curva de expansão térmica. A amostra primeiro se expande devido à expansão térmica, e seguidamente se estabiliza até atingir um valor constante (inclinação da curva de expansão térmica é igual a zero).

Posteriormente observa-se uma tendência a diminuir novamente. Entretanto, a temperatura que caracteriza o início da sinterização é definida como o ponto do diagrama representado na Figura 21 onde a expansão térmica deixa de ser estável e começa a diminuir bruscamente. Fisicamente, esta estabilidade corresponde ao equilíbrio entre a expansão térmica e a contração, devido aos efeitos de sinterização.

A taxa de aquecimento é de crucial importância neste método. Uma taxa alta de aquecimento aumenta a temperatura inicial de sinterização, enquanto baixas taxas de aquecimento conduzem a um valor constante na temperatura inicial de sinterização. O efeito da força aplicada é um pouco impreciso, porém muito menos significativo em comparação com a taxa de aquecimento.

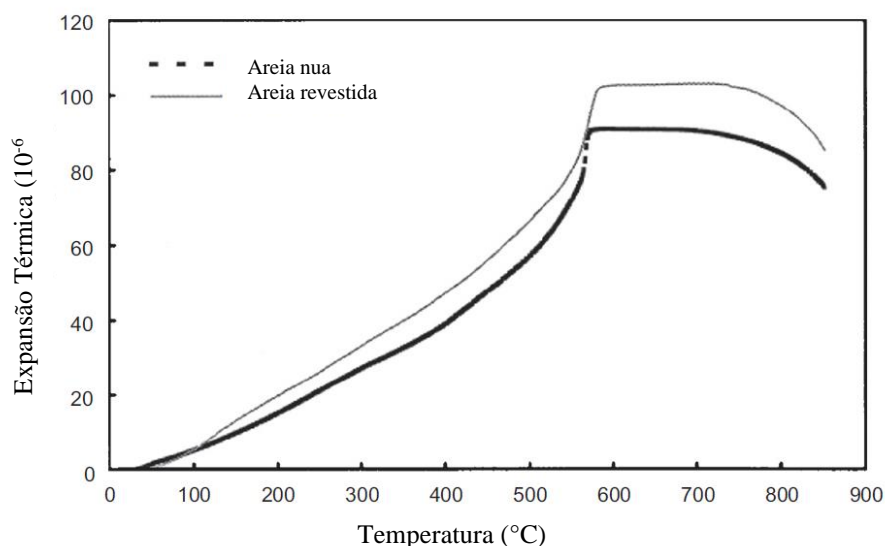


Figura 21. Curva de expansão térmica para dois materiais de areia in natura (Nua) e areia revestida de cinzas em mm em função da temperatura. Adaptado de Bartels, et al. (2008).

A aplicabilidade deste método é considerada adequada para materiais semelhantes a vidro e não iônicos, embora para sais iônicos, as quais são bastante relevantes na conversão de combustíveis sólidos, o comportamento observado é irregular. Assim, uma combinação de diferentes materiais (iônicos e não iônicos) mostrará um comportamento complexo, onde a confiabilidade do método ficaria comprometida.

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E ANÁLISE TERMOGRAVIOMÉTRICA (TGA)

O método DTA/TGA tem sido utilizado frequentemente para a análise de mudanças estruturais (mudança de fase) de sólidos em várias áreas de pesquisa. Este método mede as diferenças de temperatura entre a amostra de estudo e uma amostra de referência, em um ambiente de fluxo de calor constante previamente definido. Para o caso de diferentes processos termoquímicos, nos quais acontecem transições ou mudanças de fase e reações químicas, altamente dependentes da temperatura, o método DTA/TGA permite caracterizar o processo em questão, distinguindo se são de natureza endotérmica e exotérmica.

A localização das temperaturas de fusão refere-se aos picos endotérmicos, os quais estão associados à decomposição, vaporização e fusão das cinzas. A fim de aplicar este método para prever a temperatura de fusão (início da aglomeração) em leitos fluidizados,

Van der Drift, (1999) avaliaram o comportamento de três tipos de cinzas de diferentes combustíveis utilizando as técnicas combinadas de DTA / TGA.

Os resultados mostraram que as previsões iniciais das temperaturas de aglomeração foram bastante imprecisas. A localização e forma dos picos não foram claramente determinadas, além dos numerosos picos apresentados durante a análise. Somente um conhecimento mais detalhado sobre a física inerente aos sólidos poderia melhorar o método para tal objetivo.

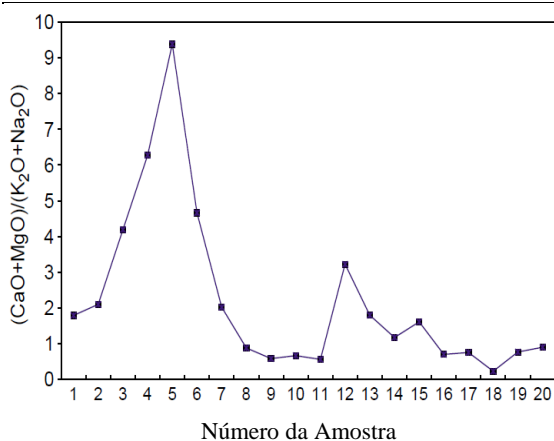
Além disso, o processo de formação de cinzas foi realizado em três temperaturas diferentes, o que eventualmente poderia influenciar nos picos. Logo, este método parece adequado apenas para ter-se uma ideia geral das temperaturas relevantes envolvidas ao longo do processo de fusão e posterior aglomeração.

AVALIAÇÃO DO COMBUSTÍVEL TEÓRICO COM BASE NOS ÍNDICES DE COMPONENTES

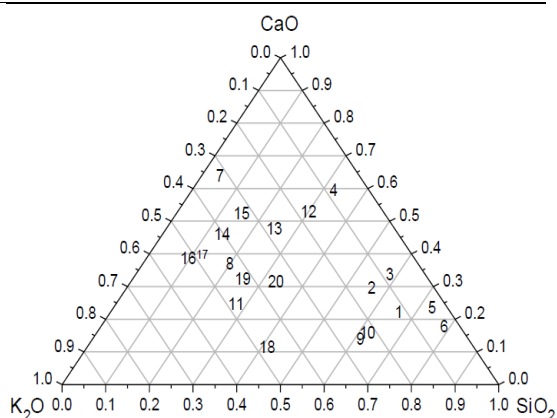
Llorente, (2005) descreve um método teórico de avaliação do combustível baseados em análises químicas previamente realizadas. A relação de massas de óxidos alcalino-terrosos e óxidos alcalinos, expressada como $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$, assim como a representação de SiO_2 , CaO e K_2O em um diagrama ternário foram investigadas, como se mostra na Figura 22(a) e Figura 22(b), respectivamente. Esta análise foi aplicada a resultados experimentais obtidos a partir de 20 combustíveis diferentes conforme Tabela 7 em uma instalação de leito fluidizado borbulhante de 1,0 MW sendo que as análises químicas não foram satisfatórias para prever com segurança os fenômenos de aglomeração.

Tabela 7. Resultados dos testes das biomassas e sinterização de cinzas no reator de combustão de leito fluidizado borbulhante de 1,0 MWth. Adaptado de Llorente, (2005).

Número da Amostra	Biomassa	Duração (h)	Comentários – Material do Leito	Comentários – Entupimentos no tubo
1	Pinheiro	30	Sem aglomeração	Sem sinterização
2	Eucalipto I	30	Sem aglomeração	Sem sinterização
3	Eucalipto II	9	Sem aglomeração	Sem sinterização
4	Cortiça	10	Sem aglomeração	Sem sinterização
5	Cistus	9	Sem aglomeração	Sem sinterização
6	Poda de oliveira	10	Sem aglomeração	Sem sinterização
7	Álamo	12	Sem aglomeração	Sem sinterização
8	Girassol	nt		
9	Palha de Trigo	nt		
10	Palha de Arroz	nt		
11	Cardo I	10	Totalmente aglomerado	Forte sinterização
12	Cardo II	11	Sem aglomeração	Fraca sinterização
13	Cardo III	10	Parcialmente aglomerado	Fraca sinterização
14	Brassica I	9	Totalmente aglomerado	Forte sinterização
15	Brassica II	9	Sem aglomeração	Sem sinterização
16	Casca de Amêndoa I	nt		
17	Casca de Amêndoa II	2	Parcialmente aglomerado	Sem sinterização
18	Caroço de Azeitona	nt		
19	Alperujo	nt		
20	Orujillo	5	Totalmente aglomerado	Sem sinterização



(a)



(b)

Figura 22. (a) Relação de óxidos alcalino-terrosos com os principais óxidos alcalinos das biomassas; (b) Representação das amostras de biomassa no diagrama ternário SiO₂-CaO-K₂O. Adaptado de Llorente, (2005).

MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DA AGLOMERAÇÃO

Os métodos apresentados nesta seção baseiam-se na medição de um ou mais parâmetros de operação do processo em leito fluidizado. Isto permite, em princípio, ser aplicado como um sistema de detecção de aglomeração on-line. Para isso, as variáveis de processo selecionadas devem ser adequadas, permitindo aplicações em reatores de maior escala.

Deste modo, a medição da temperatura e da pressão são as opções mais adequadas para o monitoramento da aglomeração em sistemas de leitos fluidizados em nível industrial. A seguir, são apresentados os diferentes métodos de detecção de aglomeração com base em medidas de parâmetros de processo.

AValiação da queda de pressão – método linear

Os métodos lineares, também chamados de convencionais, tentam correlacionar uma variável resposta do sistema (como pressão ou temperatura) em termos do desvio padrão normalizado através de uma única variável independente ou variável relevante que caracteriza o fenômeno estudado. Para o caso em particular do processo de aglomeração, o incremento de tamanho das partículas e dos aglomerados causa um efeito direto na queda de pressão ou nas mudanças de temperatura.

O desvio padrão normalizado das medições de pressão (com alta frequência) foi aplicado por Shabaker, et al. (2001) para a detecção de mudanças no tamanho das partículas em um leito fluidizado, onde eventualmente ocorrem reações químicas como a oxidação parcial catalítica e reforma com vapor do gás natural. O método incorpora várias medições com alta frequência da pressão diferencial em diferentes alturas ou níveis do leito fluidizado. Deste modo, as flutuações de pressão são analisadas levando em consideração o desvio padrão normalizado das flutuações em torno de seu valor médio.

Conforme o tamanho da partícula aumenta (induzido pelo processo de aglomeração), o desvio padrão da medição de pressão diferencial também aumenta, e quando o tamanho da partícula foi reduzido pelo atrito, observou-se uma diminuição no desvio padrão normalizada da pressão. A Figura 23 mostra uma correlação entre o tamanho médio das partículas e o desvio padrão da pressão diferencial do sistema de leito fluidizado, sendo que após o 22º dia de operação, observou-se um incremento abrupto do tamanho médio de partículas e consequentemente o desvio padrão da pressão diferencial também obteve um aumento simultâneo.

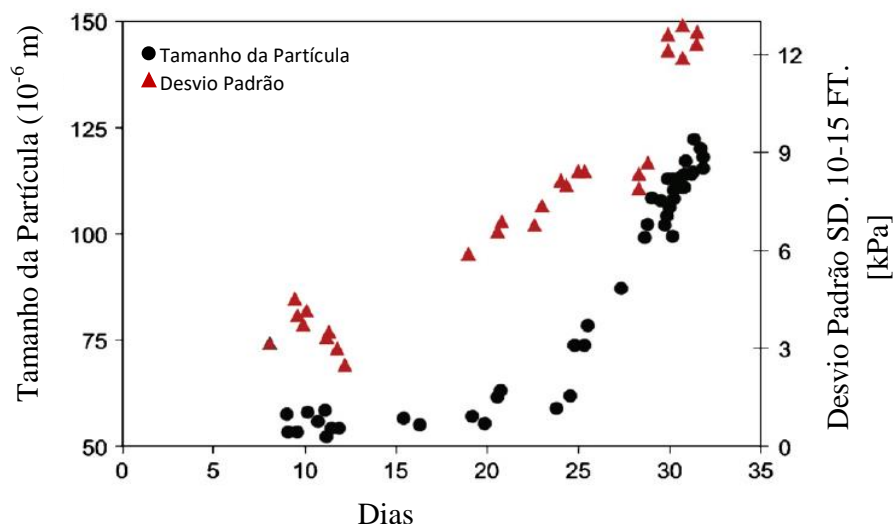


Figura 23. Correlação entre o desvio padrão normalizado da pressão e tamanho de partícula em leito fluidizado. Adaptado de Shabaker, et al. (2001).

A técnica de medição das flutuações de pressão de alta frequência também foi utilizada por Chirone, (2006), a fim de prever o processo de aglomeração em sistemas de combustão com leito fluidizado. Diferentes experimentos em escala de bancada e piloto mostraram uma diminuição constante da variância da pressão, baseada em medidas de flutuação de pressão de alta frequência (100 Hz) durante o processo de combustão de cascas de pinho utilizando dois tipos de leitos fluidizados (10 cm e 37 cm de diâmetro interno).

A pressão (medida indiretamente através da sua variância) diminui gradualmente conforme o processo geral de gaseificação ocorre. Após determinado tempo, o processo de aglomeração de partículas tem início e a variância da pressão do sistema atinge valores altamente significativos; conforme avança a aglomeração, formam-se aglomerados que atingem um maior tamanho dificilmente de se fluidizar. Neste ponto acontece a defluidização e seguidamente o colapso do leito, onde a variância da pressão cai para zero. Quando acontece a aglomeração, observa-se que variância da pressão aumenta, indicando grandes variações na pressão do sistema – como é observado na Figura 24.

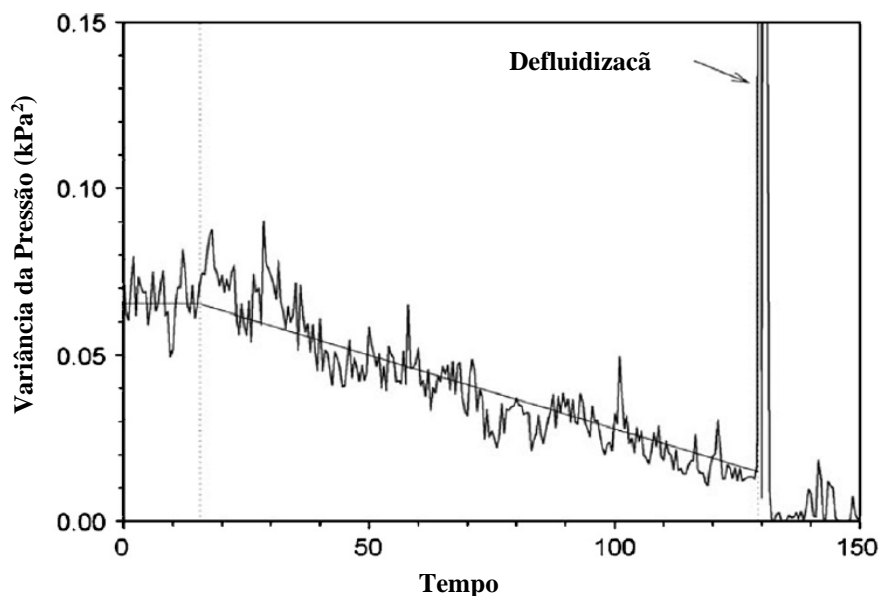


Figura 24. Flutuação de pressão em uma câmara de combustão de leito fluidizado durante a aglomeração. Adaptado de Chirone, (2006).

Contudo, observa-se uma variação da pressão altamente significativa no ponto de defluidização ou colapso do leito, equivalente a 60-70% em comparação com a pressão de operação na condição estável. Isto tem sido observado durante numerosas experiências, em diferentes escalas de reator e sob diversas condições de fatores de excesso de ar. Tudo isto torna o método adequado para a detecção do processo de aglomeração.

AValiação da queda de pressão – Método não linear

Muitos métodos não-lineares baseiam-se na projeção espacial de um sistema dinâmico, tal como acontece com o leito fluidizado. Desta maneira, o estado de um leito fluidizado em um instante de tempo, pode ser determinado projetando todas as variáveis que governam o sistema dinâmico em um espaço multidimensional.

Os conjuntos dos estados sucessivos do sistema durante sua evolução ao longo do tempo, apresentam uma tendência definida, que por sua vez pode ser considerada como uma medida característica ou de resposta do próprio sistema dinâmico. Desta forma, o estado dinâmico de um sistema pode ser reconstruído a partir da série temporal de apenas uma variável característica, como a pressão local de um leito fluidizado.

De acordo com Nijenhuis, et al. (2007), a aglomeração pode ser detectada entre 30-60 min antes da sua ocorrência em sistemas de gaseificação de leito fluidizado

borbulhante. Um sistema de reconhecimento de aglomeração antecipado, denominado EARS (do inglês), o qual teve um melhor desempenho do que os métodos de detecções convencionais, baseados na queda de pressão ou na diferença de temperatura sobre o leito. O sistema EARS, ao contrário dos métodos convencionais, permite detectar mudanças no regime hidrodinâmico do leito fluidizado, mediante diferenças significativas no desvio padrão de variáveis de operação de referência (pressão e temperatura) – utilizando séries temporais, como se mostra na Figura 25.

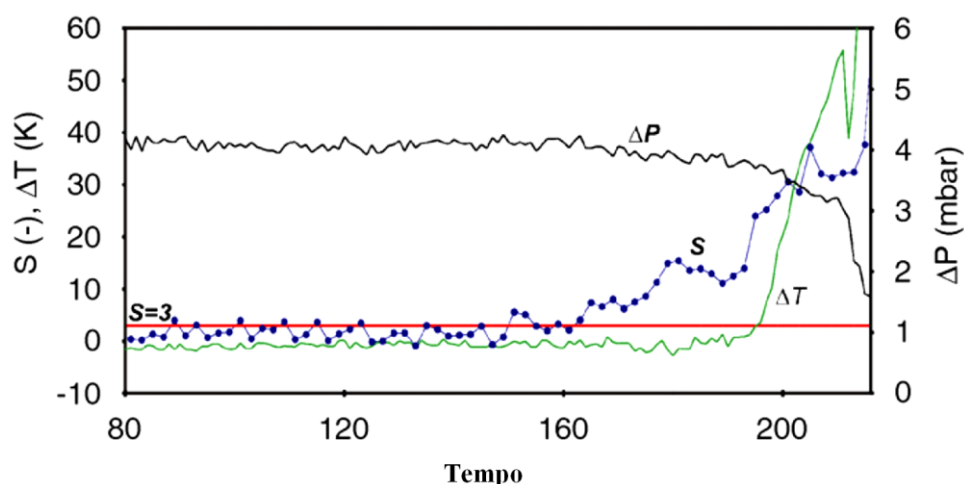


Figura 25. Desvio padrão das medições de pressão e temperatura com relação à queda de pressão e variações na temperatura interna do leito de fluidização. Adaptado de Nijenhuis, et al. (2007).

A detecção destas mudanças através do desvio padrão de variáveis de processo, permite identificar a origem do processo de aglomeração de partículas no gaseificador e possivelmente o colapso do leito fluidizado. A sensibilidade e seletividade do sistema EARS foi validada com resultados experimentais obtidos a partir de testes desenvolvidos em uma planta industrial de combustão de leito fluidizado, com capacidade de 80 MW_{th} e utilizando madeira como combustível.

MEDIÇÃO DA TEMPERATURA – PERFIL AXIAL DE TEMPERATURA

Scala, (2006) sugeriu um método para a detecção da aglomeração baseado na medição das variações de temperatura absoluta e nas diferenças de temperatura verticais, levando em consideração o parâmetro estatístico da variância na temperatura para um sistema de leito fluidizado. O método foi aplicado para um sistema de combustão de biomassa (casca de oliveira) mediante leito fluidizado, acompanhado de aquecimento

elétrico e operado com areia de sílica como material do leito. A instalação foi equipada com 3 medidores de pressão e 4 posições de medição de temperatura com frequência de amostragem de 100 Hz. Durante os diferentes testes, as condições de operação foram mantidas constantes até a defluidização ocorrer, o que determinava o fim do ensaio.

A variância das flutuações na temperatura superior, bem como a diferença de temperatura relativa entre as duas temperaturas mais baixas, normalizadas pela menor temperatura, foram calculadas a cada 30 segundos. Deste modo, os autores observaram que a variância da temperatura diminuiu conforme se aproximava do ponto de defluidização, enquanto que a diferença de temperatura relativa mostrou comportamento oposto, atingindo um aumento significativo a partir de 80 minutos antes do início do processo de defluidização, como é apresentado na Figura 26.

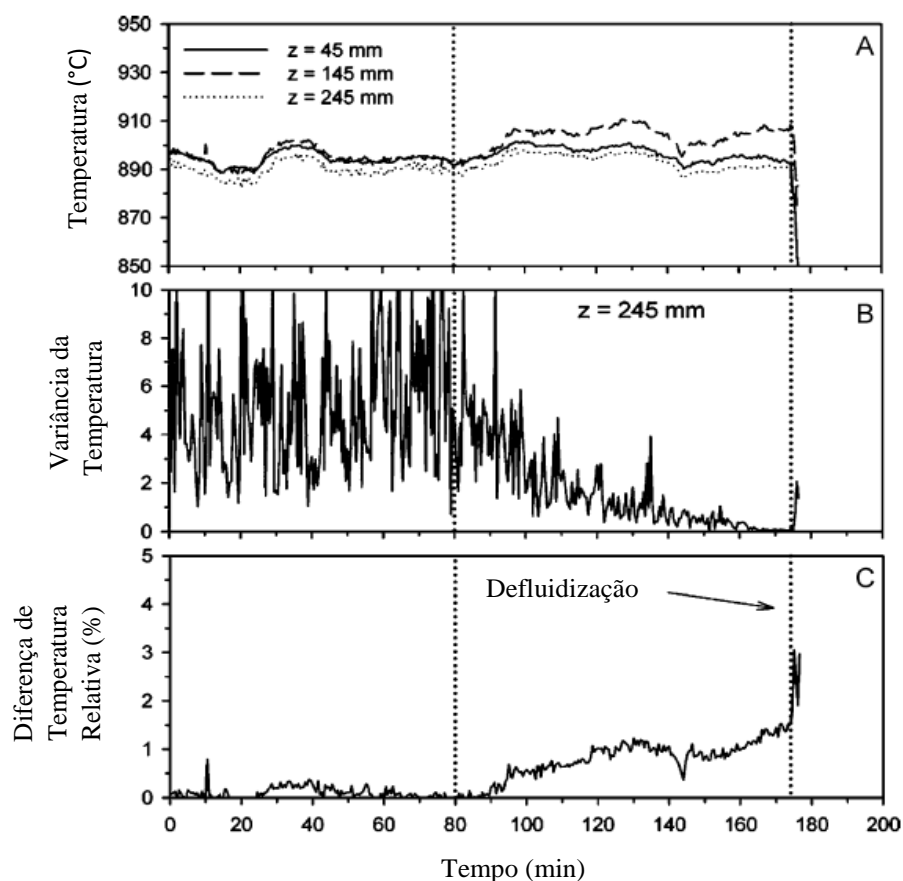


Figura 26. Perfil de temperatura do leito (A); variância da temperatura em relação às medidas efetuadas (B) e diferença da temperatura relativa (C) para um combustor de leito fluidizado até o colapso deste leito. Adaptado de Scala, (2006).

Com relação às medições de pressão, elas foram constantes durante a operação estável e começaram relativamente a aumentar de forma linear antes de alcançar o ponto

de defluidização, onde todas as medições caíram para zero. Os resultados desta investigação pareceram promissores, em termos de detecção de aglomeração, embora o trabalho não apresente a influência de outros parâmetros importantes, como a velocidade do gás e a massa do leito.

Além disso, os experimentos foram baseados em uma escala de laboratório, sem drenagem ou “purga” para o material cinza/leito. Isto significa que a cinza do combustível eventualmente é acumulada junto como o leito, o que não corresponde ao um processo industrial. Mesmo os autores reconhecendo esta questão, não houve indicações se este efeito contribuiu significativamente para os resultados.

No estudo de Liliedahl, et al. (2011), foram avaliados oito tipos de combustíveis de biomassa: bagaço de azeitona (Grécia e da Tunísia), palha de trigo (da Dinamarca), madeira e capim-amarelo (do norte da Suécia), salgueiro (do sul da Suécia), capim-elefante (*Miscanthus Giganteus*, procedente da Grécia) e forragem de alfafa (proveniente da Suécia), com o objetivo de estudar as características da aglomeração e colapso do leito, através da construção de um modelo matemático empírico para a previsão da temperatura de defluidização do leito de gasificação em função das principais variáveis de operação do sistema de conversão térmica.

Para os ensaios foi utilizada uma análise de dados experimentais através de estatística multivariada, considerando 16 variáveis, entre elas: a temperatura, pressão, composição da cinza, tipo de material do leito, tipo de agente de gaseificação ar ou vapor.

No total, foram feitos 145 testes de gaseificação, onde 35 deles apresentaram problemas de defluidização e 16 testes mostraram certas perturbações no leito de gaseificação; 94 testes foram desenvolvidos no gaseificador de leito fluidizado pressurizado, enquanto 51 foram realizados na unidade de leito fluidizado borbulhante atmosférico.

Neste contexto, os resultados do modelo empírico preditivo mostraram que a temperatura de defluidização estaria entre 695 – 925 °C – onde a presença de metais alcalinos favorece a aglomeração e reduzem a temperatura de defluidização, enquanto metais alcalino-terrosos como Ca e Mg apresentam como feito contrário o aumento da temperatura de defluidização.

Observou-se que para um aumento na pressão, até 10 bar no sistema de gaseificação, ocorreu uma redução da temperatura de defluidização de 50 - 60 °C. O efeito dos agentes de gaseificação vapor e oxigênio induziram um incremento na temperatura de defluidização de 25 a 30 °C, em contraste com o ar como agente de gaseificação na

faixa de 770 °C. No caso dos materiais do leito testados, entre eles: Magnesita (MgCO_3), areia de quartzo e areia de olivina apresentaram um efeito positivo, incrementando a temperatura de fluidização em 100 °C.

Mac an Bhaird, et al. (2014) empregaram a técnica de Microscopia Eletrônica de Scâner (SEM, do inglês) e Espectroscopia de Raios-X mediante Energia Dispersiva (EDS, do inglês) para estudar a aglomeração de partículas durante a gaseificação da biomassa de palha de trigo em um gaseificador de bancada de leito fluidizado borbulhante com mulita, como material do leito, e ar como agente de gaseificação.

Os resultados mostraram que a temperatura de aglomeração esteve próxima a 750 °C, quando foram observadas mudanças significativas na porcentagem do desvio padrão da medição da temperatura no leito, sendo que o desvio padrão passou a estar entre 0,5%-1,0% antes da defluidização para oscilações entre 1,0% e 2,0% no início da defluidização, como se evidencia na Figura 27, cuja temperatura é mostrada em °C.

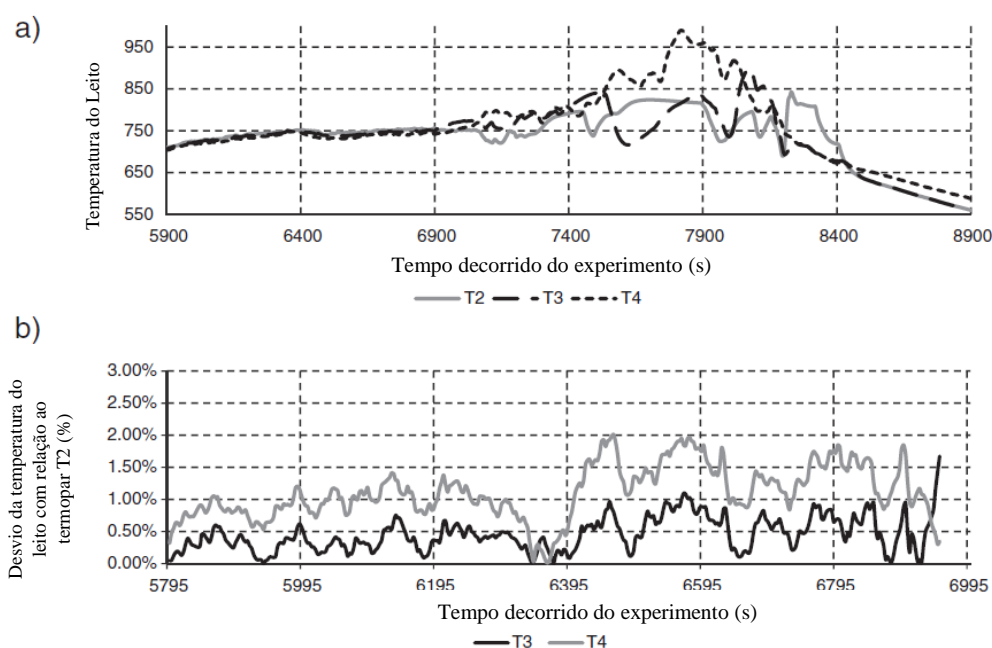


Figura 27. (a) Perfil de temperatura em °C do leito de fluidização em função do tempo de operação e (b) desvio padrão da temperatura do leito. Adaptado de Mac an Bhaird, et al. (2014).

A análise de cinzas foi utilizada para calcular o índice de alcalino, índice de aglomeração do leito e a relação de compostos ácido/base presentes, a fim de prever a aglomeração do sistema de gaseificação. Uma análise de espectroscopia de raios-X por

energia dispersiva permitiu inferir que o mecanismo de aglomeração provavelmente é por revestimento induzido, o qual pode ser causado pela reação de metais alcalinos com sílica. A análise SEM de alta resolução revelou que os aglomerados formados apresentam uma estrutura feita de camadas, onde as partículas de cinzas ficam imersas em um material fundido conforme ilustrado pela Figura 28.

Isto sugere que a aglomeração é iniciada possivelmente com a deposição de cinzas na fase líquida, seguida pela homogeneização da mistura das fases sólido/líquido e, finalmente, ocorre o fortalecimento da estrutura sólida do aglomerado formado mediante o processo de sinterização.

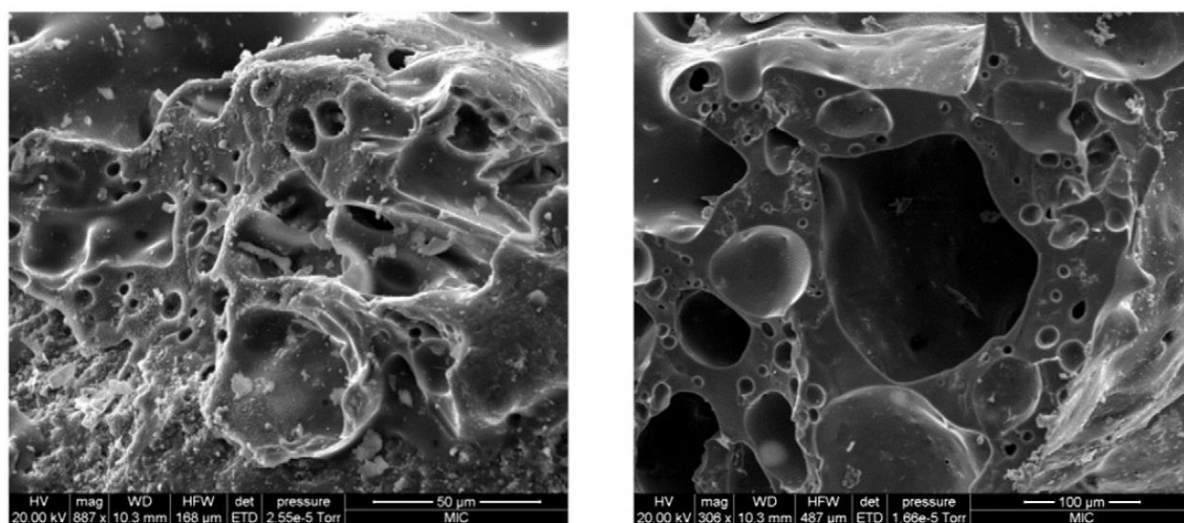


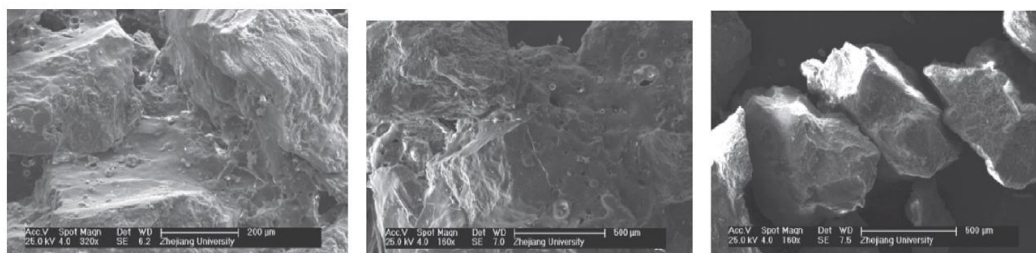
Figura 28. Fotografia eletrônica mediante SEM dos aglomerados formados no processo de gaseificação da palha de trigo mediante leito borbulhante Mac an Bhaird, et al. (2014).

Yu, (2014) empregou o método de medição da resistência ao deslizamento entre as partículas através de coeficiente de atrito estático para determinar a tendência à aglomeração durante o processo de combustão de dois tipos de biomassa, palha de arroz e espiga de milho, mediante leito fluidizado borbulhante.

De acordo com os resultados obtidos, a Figura 29 mostra as imagens das partículas do material do leito, as quais foram cobertas com um revestimento ou camadas sobre sua superfície a altas temperaturas, o que permite a fusão e a adesão entre as partículas do material do leito e cria aglomerados de maior tamanho. Contudo, a superfície do material do leito estava relativamente limpa a 700 °C e conforme a temperatura aumentou, o processo de aglomeração ficou mais evidente.

O efeito da temperatura nas propriedades mecânicas das partículas do material do leito foram mostrados por meio de testes de combustão da palha de arroz em temperaturas

de 750 °C e 800 °C durante 60 minutos. No teste, a aglomeração esteve próxima de ocorrer após a combustão durante 60 minutos a 800 °C.



(a) Um aglomerado em 800 °C. (b) Um aglomerado em 750 °C. (c) Material do leito em 700 °C.

Figura 29. Fotografia eletrônica SEM do material de leito borbulhante diferentes temperaturas Yu, (2014).

Na combustão mantida em uma temperatura abaixo de 750 °C, o processo de aglomeração do material dificilmente foi observado, entretanto pode comprometer o rendimento da gaseificação. Deste modo, os autores compararam os aglomerados produzidos para as duas temperaturas de combustão consideradas anteriormente, observando diferenças significativas nos tamanhos. Assim, foi obtida uma porcentagem de incremento de massa de 2,41% e 26,75% para os aglomerados formados nas temperaturas de 750 °C e 800 °C, respectivamente.

A formação de aglomerados e seu aumento progressivo de tamanho, acaba afetando as condições hidrodinâmicas da fluidização, e consequentemente a uniformidade na transferência de calor e massa é comprometida. Uma vez realizados os testes de combustão às temperaturas referenciadas acima, as partículas sólidas geradas foram recolhidas e analisadas em um aparelho de ensaio à escala laboratorial para a medição de suas propriedades mecânicas.

Este equipamento é constituído de dois cilindros concêntricos, um motor de frequência variável de precisão e um sensor de torque. O material de partículas aglomeradas foi colocado no meio dos dois cilindros (interno e externo), enquanto o cilindro interno é impulsionado a uma velocidade constante para medir o torque, o qual está diretamente relacionado com a resistência ao deslizamento das partículas sólidas.

Os resultados mostraram que a elevadas temperaturas (acima de 800 °C), as partículas apresentaram uma elevada resistência ao deslizamento, particularmente no início do processo de aglomeração. Isto é consequência da fusão de compostos de baixo ponto de fusão procedentes da reação de álcalis e silicatos, e a mistura com o material do

leito, que levou à formação de aglomerados durante o processo de combustão. Este estudo verificou também, que a aglomeração está diretamente ligada à alteração das propriedades mecânicas entre o material do leito de fluidização e as partículas de aglomerados formados.

EFEITOS CATALÍTICOS DOS ELEMENTOS METÁLICOS ENVOLVIDOS NA AGLOMERAÇÃO

Os metais alcalinos presentes nas cinzas da biomassa contribuem para a formação de aglomerados e consequentemente favorecem as condições para a defluidização do leito, particularmente nos sistemas de gaseificação de leito fluidizado. Contudo, alguns metais presentes na biomassa ou combustíveis sólidos apresentam determinadas vantagens no desempenho da gaseificação, principalmente nos efeitos catalíticos sobre algumas reações químicas direcionadas para a produção de hidrogênio.

Segundo Nzihou, (2013), os melhores catalisadores para a promoção da gaseificação do carvão residual da gaseificação usando vapor e/ou dióxido de carbono como agente de gaseificação são os metais alcalinos, particularmente o lítio (Li), sódio (Na) e potássio (K). Entre os metais alcalinos, o que mais prevalece na composição da biomassa é o potássio, o qual além de ser inerentemente ativo, se volatiliza facilmente e se distribui finamente no interior da massa do carvão residual da gaseificação, onde são formados regiões ativas de carbono e potássio. O cálcio (Ca) é o outro metal ativo mais comum encontrado na biomassa, porém é muito menos eficaz e menos volátil do que o Potássio.

Assim, os metais alcalinos podem reagir com a sílica ou alumina para formar compostos eutéticos denominados silicatos ou alumino-silicatos, que impedem a ação catalítica dos metais. Os metais de transição, tais como cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co) e ferro (Fe) também podem participar na catálise das reações de gaseificação.

No caso do Fe, este é responsável pela aceleração da gaseificação e o Ni impede a deposição de carbono, o qual se traduz numa maior eficiência de conversão da biomassa, produzindo um gás de síntese com elevados teores de H_2 , CO e CH_4 .

Zhang, (2011) realizou testes experimentais em um gaseificador de bancada a fim de investigar os efeitos da temperatura de gaseificação, tipo de biomassa e sua proporção de mistura, bem como a contribuição dos Metais Alcalinos e Metais Alcalino-Terrosos (AAEM, do inglês) na reatividade da biomassa e, consequentemente, na composição do

gás de síntese produzido. Além disso, também foi estudada a sinergia ou associação dos parâmetros descritos acima com a co-gaseificação de dois materiais combustíveis. Para este estudo em particular, os materiais combustíveis testados, mediante a gaseificação utilizando vapor como agente de gaseificação. Foram: dois tipos de carvão lignito e betuminoso e dois tipos de biomassa, pinus e eucalipto.

Os resultados mostraram um incremento no teor de H_2 e CO e uma diminuição do CO_2 no gás de síntese gerado, conforme aumento da temperatura de gaseificação. Com relação à presença dos metais AAEM, houve favorecimento do aumento do rendimento do gás produzido em relação à reatividade do carvão e da biomassa e, conseqüentemente, a taxa de produção de gás de síntese aumentou. Observou-se que as espécies AAEM desempenharam um papel importante na catálise das reações químicas durante a gaseificação das biomassas testadas.

Xie, et al. (2015) observaram a reforma catalítica de quatro compostos orgânicos (ácido acético, etanol, acetona e fenol) com vapor em um reator de leito fixo. Os catalisadores testados têm base de níquel (Ni) embutido em Al_2O_3 e modificado por metais como: Mg, Ce e/ou Co. Os resultados indicaram que entre os catalisadores testados após ativação, o catalisador Ce-Ni/Co mostrou-se com a melhor atividade catalítica para a reação de reforma com vapor de todos os compostos orgânicos experimentados, mantendo uma adequada estabilidade depois de um período longo de operação à temperatura de 700 °C.

A adição de CaO calcinado (obtido a partir de acetato de cálcio) como adsorvente de CO_2 no reator, melhorou significativamente o desempenho da reação de reforma catalítica dos compostos orgânicos citados acima, mostrando um aumento na concentração de hidrogênio, a qual passou de 74,8% (em volume) para 92,3% (em volume), enquanto a concentração de CO_2 diminuiu de 19,90% para a 1,88% (em volume).

Klinghoffer, (2015) estimaram as propriedades catalíticas do carvão produto da gaseificação da biomassa procedente da madeira de choupo ou álamo. O processo de gaseificação foi desenvolvido em um reator de leito fluidizado, em uma faixa de temperatura de operação entre 550 - 920 °C, utilizando vapor e CO_2 como agentes de gaseificação.

As análises da composição química elementar do carvão, mostraram que o teor de carbono foi de 85% em massa, enquanto as concentrações de N, H e S oscilaram entre 0,3% e 3,0%, dependendo das condições da gaseificação. Com relação aos compostos

inorgânicos (Ca, K, Na, P, Si, Mg) presentes na biomassa, foi indicado que o Ca apresentou a maior concentração (0,5-1,0%), seguido pelo K, variando entre 0,1% e 0,8% em massa.

Após modificação da quantidade de compostos inorgânicos presentes no carvão, por efeito da lavagem com ácido clorídrico (HCL - 16% solução aquosa), conseguiu-se uma remoção superior a 95% do Ca, K, P e Mg contido neste resíduo. Uma diminuição de 18% na quantidade de metano reagente, em comparação com a amostra inicial de carvão sem pré-tratamento de lavagem de minerais, demonstrou que as substâncias inorgânicas que representam cerca de 2,0% do carvão, desempenham um papel significativo na atividade catalítica para as reações de *cracking* térmico e reforma do metano.

Contudo, quando o carvão foi aquecido até 1.000 °C, sob uma atmosfera contendo N₂, um gás inerte, os compostos inorgânicos e o oxigênio migraram para a superfície do carvão, formando uma camada de óxido de metal ao longo da superfície, o qual ocasionou uma diminuição na atividade catalítica do carvão de 40%.

FORMAÇÃO DE ESCÓRIA

A formação de escória envolve a presença de matéria da cinza fundida que facilita a deposição e o acúmulo de outras cinzas. Um aspecto importante disso é que os elementos formadores de cinzas possuem propensão termodinâmica para se fundirem sob diferentes condições de operação do reator.

Como discutido anteriormente, a formação de fundidos também parece ser crítica para o fracionamento de cinzas observado nas escórias do reator. A fim de investigar isso, os três elementos mais importantes e abundantes em cinzas de biomassa lenhosa: Si, Ca, e K. Estes representam mais de 60 mol% dos elementos inorgânicos nas escórias do reator e suas interações são importantes na formação de escórias.

Espécies de K gasosas com Si acarretam formação de fusão, que podem ser afetadas por Ca (NÄZELIUS et al., 2015). Diferentes proporções de Ca: Si foram então submetidas às atmosferas de gasificação resultantes, incluindo as espécies K gasosas, a fim de elucidar as condições sob as quais as fases fundidas e cristalinas seriam previstas. A Figura 30 mostra o comportamento da fusão de óxido de cálcio em função da temperatura e pressão.

A imiscibilidade é assumida entre o sal e o óxido. A presença de Ca sozinho não favorece a formação de fusão a menos que as temperaturas sejam relativamente baixas com altas pressões. Em tais condições, um sal K-Ca-CO₃ fundido seria formado.

Com exceção de algumas fases sólidas que são estáveis a baixa pressão (wollastonita (CaSiO₃ (s))) ou baixa temperatura (K₂SiO₃ (s) e K₂Si₂O₅ (s)), o óxido derrete e tem comportamento estável na maioria das condições com o aumento do teor de Si.

O papel do K na formação de massa fundida é mais aparente quando se compara no diagrama de fases SiO₂ – CaO sob uma atmosfera de gasificação com o sistema binário regular SiO₂ - CaO.

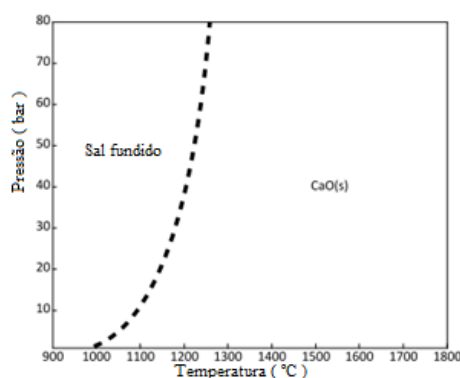


Figura 30 – Fusão do óxido de cálcio em função da temperatura e pressão

A Figura 31 mostra o processo de formação de fundidos de Ca-Si em atmosfera de potássio.

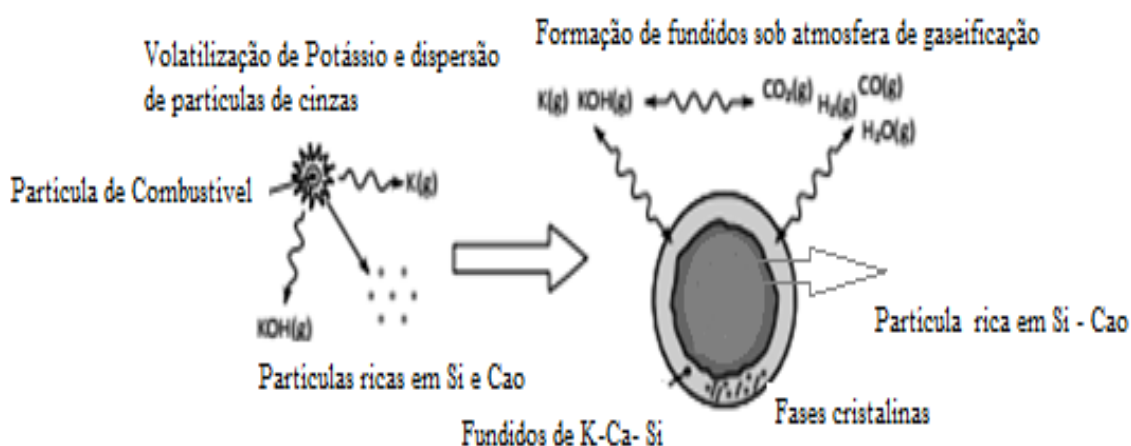


Figura 31 – Esquema para prever a formação de fundidos sob diferentes Ca-Si em uma atmosfera de espécies de Potássio

Capítulo 3

3.1 MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO PARA MISTURAS DE AR, VAPOR E OXIGÊNIO COMO AGENTES DE GASEIFICAÇÃO CONSIDERANDO A ENTALPIA DO VAPOR SUPERAQUECIDO.

A fim de determinar as principais características dos gases gerados a partir de parâmetros de entrada e realizar a determinação do potencial de gaseificação para diferentes tipos de biomassa em várias condições de entalpia do vapor a ser introduzido no gaseificador, bem como as condições de mistura considerando a razão vapor biomassa SB e a razão de equivalência ER.

Para efetuar tais análises, foi desenvolvido um modelo de equilíbrio químico termodinâmico próprio utilizando-se o software livre Scilab ®. O desempenho do modelo proposto é comparado com outros dados experimentais obtidos. Uma avaliação do modelo também é realizada por comparação de parâmetros obtidos com gaseificação utilizando-se misturas com oxigênio, sob diferentes condições através do trabalho de (CAMPOY et al., 2009).

Para a validação do modelo, foram utilizados dados experimentais produzidos no NEST/UNIFEI. Os dados experimentais obtidos para gaseificação com misturas a partir da biomassa utilizada no estudo conforme (DE SALES et al., 2017) foram comparados com as simulações efetuadas.

As misturas descritas são utilizadas para prever as condições de funcionamento mais satisfatórias e para permitir a obtenção da melhor composição de gás de síntese produzido para a aplicação desejada.

Aumento da entalpia do vapor implica no aumento da produção de hidrogênio. Como novidade na abordagem proposta, as entalpias de vapor introduzido nas misturas são consideradas a fim de alcançar um maior nível de hidrogênio no gás produzido e melhores parâmetros de saída tais como poder calorífico PCI, eficiência a frio CGE e razões H_2 / CO adequadas ao processamento posterior do gás de síntese.

Dados experimentais de biomassa foram usados como parâmetros de entrada. Os dados de saída da simulação foram comparados com os resultados experimentais medidos que mostram as condições mais favoráveis para o dimensionamento do gaseificador.

3.2 BALANÇO DE MASSA E ENERGIA

O conceito de equilíbrio da reação química baseia-se na segunda lei da termodinâmica, tal como aplicado a um sistema de reação. Por meio das equações que descrevem o comportamento da reação de gaseificação, o modelo de equilíbrio químico foi desenvolvido (SHARMA et al., 2018).

No estado de equilíbrio químico, o sistema de reação é mais estável quando a entropia do sistema é maximizada e a sua energia livre de Gibbs é minimizada. No entanto, este equilíbrio termodinâmico não pode ser alcançado a temperaturas relativamente baixas de operação (PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010). Os modelos de equilíbrio químico tornam-se se uma ferramenta importante para prever a eficiência de gaseificação máxima que pode, possivelmente, ser alcançada para uma dada biomassa.

Estas simulações do modelo de equilíbrio químico podem ser aplicadas para diferentes configurações de gaseificadores, uma vez que são independentes do projeto do gaseificador e não estão limitadas a condições únicas de operação.

Um algoritmo baseado no modelo de equilíbrio químico foi desenvolvido em software Scilab® para prever os resultados de uma ampla faixa de SB considerando a entalpia do vapor superaquecido introduzido, bem como uma faixa extensa de valores de ER e teores de oxigênio nas misturas estudadas.

Estes resultados simulados foram comparados com os resultados experimentais e com diversos resultados obtidos para gaseificadores de leito fluidizado.

Neste trabalho, o modelo foi utilizado para analisar os dados de saída de gaseificação, conversão de energia, eficiência a frio, além de outras relações importantes na operação e obtenção de parâmetros que sejam controláveis a fim de obter um gás de saída em uma condição adequada para uma operação estável a fim de prover condições favoráveis para a produção de biocombustíveis e outras aplicações.

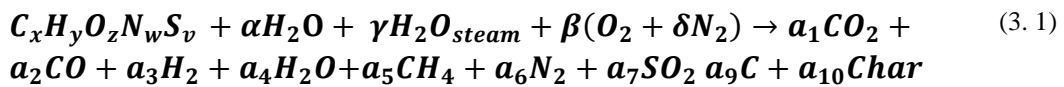
O conceito de equilíbrio de reação química é baseado na segunda lei da termodinâmica, aplicada a um sistema de reação. Através das equações que descrevem o comportamento desse estado, um modelo de equilíbrio pode ser formulado. Entretanto, o equilíbrio termodinâmico pode ser alcançado em temperaturas de operação relativamente baixas. Assim, os modelos de equilíbrio químicos se tornam uma ferramenta importante para prever a eficiência de gaseificação que possa ser alcançada para um determinada

biomassa . As simulações de modelo de equilíbrio podem ser aplicadas para diferentes configurações de gaseificadores porque eles são independentes do design do gaseificador e não estão limitadas às condições funcionamento do gaseificador. Existem principalmente duas abordagens de modelagem de equilíbrio amplamente usadas para prever o equilíbrio composições de um produto gasoso.

Ambos os modelos são baseados no valor mínimo da energia livre de Gibbs,e são conhecidos como modelos estequiométricos e não estequiométricos. Os modelos estequiométricos são baseados nas constantes de equilíbrio de um conjunto proposto de reações associadas à mudança de energia livre de Gibbs. Um algoritmo baseado no modelo de equilíbrio estequiométrico foi desenvolvido no SCILAB para prever os resultados para uma ampla gama de SB. Estes resultados simulados foram comparados com os resultados experimentais. O modelo foi utilizado para analisar a produção de gases ,conversão e eficiência do combustível sólido.

3.3 MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO – MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Modelos recentes têm sido desenvolvidos para descrever a gaseificação com misturas de vapor e oxigênio (TIPPAYAWONG; PANG; FOURNIER, 2019). Considerando a conversão de 100% do carbono fixo e alcatrão. A seguir na equação 3.1 é apresentada a reação global da gaseificação alimentada por combustível sólido:



Os coeficientes x , y , z , w , e v são as frações mássicas de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente, contidos na biomassa. O teor de umidade molar de biomassa é representado por α e o conteúdo molar de vapor por γ incluindo a umidade presente no ar. A quantidade molar de oxigênio é representada por β , e o produto $\delta \cdot \beta$ representa a quantidade molar de nitrogênio.

Para a gaseificação ar, δ assumirá o valor típico de 3,76, uma vez que o ar é composto principalmente de oxigênio e nitrogênio na proporção de 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio. Quando a gaseificação ocorre com 100% de oxigênio, o valor de δ tende a zero. Todas as entradas no lado esquerdo da equação (3.1) são definidas na temperatura padrão de 298 K.

Das tabelas termodinâmicas, é possível encontrar a entalpia de formação dos componentes nesta temperatura.

A composição da biomassa pode ser descrita na forma de $C_xH_yO_zN_wS_v$, e os respectivos índices são definidos conforme as equações abaixo:

$$X = C/M_C \text{ (kmolH/kg}_{bio}\text{)} \quad (3.2)$$

$$Y = H/M_H \text{ (kmolH/kg}_{bio}\text{)} \quad (3.2)$$

$$Z = O/M_O \text{ (kmolO/kg}_{bio}\text{)} \quad (3.3)$$

$$W = N/M_N \text{ (kmolN/kg}_{bio}\text{)} \quad (3.4)$$

$$V = S/M_S \text{ (kmolS/kg}_{bio}\text{)} \quad (3.5)$$

Onde C , H , O , N , S são obtidos a partir de dados da análise elementar da biomassa.

Simplificando a equação para um mole de carbono na forma : $CH_yO_zN_wS_v$,

$$x = X/X = 1 \text{ (molC/molC)} \quad (3.6)$$

$$y = Y/X \text{ (molH/molC)} \quad (3.7)$$

$$z = Z/X \text{ (molO/molC)} \quad (3.8)$$

$$w = W/X \text{ (molN/molC)} \quad (3.9)$$

$$v = V/X \text{ (molS/molC)} \quad (3.10)$$

A partir do balanço de massa da equação (3.1) para cada elemento, um conjunto de equações pode ser escrito conforme abaixo:

Carbono:

$$x = a_1 + a_2 + a_5 \quad (3.11)$$

Hidrogênio:

$$y + 2\alpha + 2\gamma = 2a_3 + 2a_4 + 4a_5 \quad (3.12)$$

Oxigênio:

$$z + \alpha + \gamma + 2\beta = 2a_1 + a_2 + a_4 + 2a_7 \quad (3.13)$$

Nitrogênio:

$$w + 2\delta\beta = 2a_6 \quad (3.14)$$

Enxofre:

$$v = a_7 \quad (3.15)$$

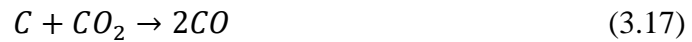
As razões molares totais de gás produzido referentes ao segundo membro da equação de gaseificação podem ser somadas conforme abaixo, totalizando a quantidade molar do gás produzido:

$$a_8 = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 \quad (3.16)$$

onde, $i = 1 \dots 7$ são os números de moles de sete espécies desconhecidas referentes ao segundo termo da equação. Sete equações são necessárias para resolver o sistema de sete incógnitas. Para completar o conjunto de sete equações são necessárias mais duas equações que podem ser obtidas das relações de equilíbrio químico das reações envolvidas no processo.

O modelo de equilíbrio químico assume que todas as reações químicas estão em equilíbrio termodinâmico, e as principais reações envolvidas podem ser descritas conforme abaixo:

Reação de Boudouard:



A reação de mudança água-gás (WGSR, do inglês, *water-gas shift reaction*) é uma transformação química com relevância industrial de longa data, que converte a mistura de monóxido de carbono e água em hidrogênio e dióxido de carbono:



Trata-se de uma reação química na qual o monóxido de carbono reage com a água para formar dióxido de carbono e hidrogênio. É uma importante reação industrial, freqüentemente usada em conjunção com a reformação catalítica do metano ou outros hidrocarbonetos que são importantes na produção de hidrogênio de alta pureza para o uso na síntese de amoníaco. A reação de mudança do vapor de água foi descoberta pelo físico italiano Felice Fontana em 1780. A reação é levemente exotérmica, cedendo 42 kJ (10 kcal) por mol.

Outra reação importante que ocorre no reator pode ser considerada, normalmente designada como sendo a reação de metanação:



Partindo do pressuposto que todas as reações acontecem na condição de pressão atmosférica ou próxima dela e assumindo que todos os gases são ideais, a equação geral da constante de equilíbrio pode ser escrita como resultado da minimização da função de Gibbs.

Assim, as constantes k_1 e k_2 a partir das equações (3.18) e (3.19) podem ser escritas como:

$$k_1 = \frac{a_1 a_3}{a_2 a_4} = e^{-(\bar{g}_{T,CO_2} + \bar{g}_{T,H_2} - \bar{g}_{T,CO} - \bar{g}_{T,H_2O})/RT} \quad (3.20)$$

$$k_2 = \frac{a_5}{(a_3)^2} = e^{-(\bar{g}_{T,CH_4} - 2\bar{g}_{T,H_2})/RT} \quad (3.21)$$

Onde $g(t, i)$ é definida como a equação de Gibbs:

$$\bar{g}_{T,i} = \bar{h}_T - T\bar{s}_T \left(\frac{kJ}{kmol} \right) \quad (3.22)$$

O equilíbrio da temperatura das reações pode ser determinado pela primeira lei da termodinâmica e pode ser escrita como uma função da entalpia dos reagentes e os produtos da reação:

$$\sum_R N_i \bar{h}_{ir} - \sum_P N_f \bar{h}_{ip} = 0 \quad (3.23)$$

Onde \bar{h}_{ir} é a entalpia de formação (kJ / kmol) dos reagentes no estado de referência ($T_0 = 298,15$ K e $P_0 = 1$ atm) e \bar{h}_{ip} é a entalpia de formação de produtos da reação.

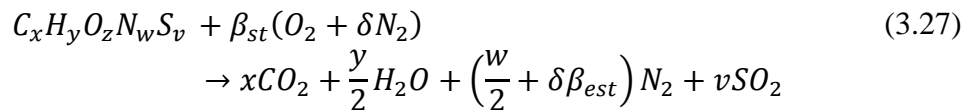
Os valores de calor específico, entalpia, e entropia podem ser calculados como uma função de temperatura de acordo com a equação (BURCAT, 2005):

$$cp = Rc_1 + c_2T + c_3T^2 + c_4T^3 + c_5T^4 \left(\frac{kJ}{kmolK} \right) \quad (3.24)$$

$$h = R \left(c_1T + \frac{c_2T^2}{2} + \frac{c_3T^3}{3} + \frac{c_4T^4}{4} + \frac{c_5T^5}{5} + c_6 \right) \left(\frac{kJ}{kmol} \right) \quad (3.25)$$

$$s = R \left(c_1 \ln T + c_2T + \frac{c_3T^2}{2} + \frac{c_4T^3}{3} + \frac{c_5T^4}{4} + c_7 \right) \left(\frac{kJ}{kmolK} \right) \quad (3.26)$$

A partir da combustão estequiométrica da biomassa conforme equação (3.27) e o valor de razão de equivalência ER, β pode ser determinado a seguinte equação:



Considerando-se o balanço de massa para o elemento oxigênio:

$$\beta_{st} = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} + v \quad (3.28)$$

β_{st} está relacionado diretamente com a razão de equivalência ER através da seguinte equação:

$$\beta = \beta_{st} \cdot ER \quad (3.29)$$

A quantidade molar de umidade na biomassa pode ser definida como uma função do peso molecular da biomassa para um teor de umidade da biomassa úmida:

$$\alpha = \frac{MC \cdot M_{bio}}{M_{H_2O} \cdot (100 - MC)} \quad (3.30)$$

A razão vapor/biomassa (SB), pode ser definida como a razão entre o fluxo mássico de vapor e de biomassa úmida, sendo então possível determinar o teor molar de vapor introduzido conforme abaixo:

$$\gamma = \frac{SB(M_{bio} + \alpha M_{H_2O})}{M_{H_2O}} \quad (3.31)$$

Finalmente, o coeficiente δ é obtido a partir do teor de oxigênio do fluido de gaseificação é definido pela relação:

$$\delta = \frac{100 - OP}{OP} \quad (3.32)$$

As equações (3.11) a (3.15), juntamente com as equações (3.20) e (3.21) formam um conjunto de equações que resultam em um sistema de equações não lineares de sete equações e sete incógnitas. No modelo de equilíbrio químico, considera-se que todo carbono fixo é consumido nas reações, bem como o alcatrão. Para determinar as razões molares de produtos a1 a a7 para a solução do sistema não linear, bem como da equação polinomial da temperatura, utilizou-se a função `fsolve` do Scilab® que utiliza o método de Powell híbrido para a solução do sistema de equações não lineares, em um processo iterativo onde a temperatura inicial é assumida.

A temperatura de equilíbrio termodinâmico é calculada usando a equação da energia. Um programa próprio utilizando as equações acima foi desenvolvido para para o cálculo das variáveis de saída do gaseificador a partir das entradas desejadas e os resultados são mostrados ao longo do capítulo 3, sendo estas análises utilizadas para o dimensionamento do reator com base na vazão mássica de biomassa e da potência térmica nominal desejada.

Ao longo deste capítulo são mostrados os resultados das simulações e das análises de sensibilidade dos resultados esperados do reator operando em diversas condições conforme as necessidades de aplicação do syngas, seja para a produção de energia ou de compostos de maior valor agregado através da utilização do gás em biorefinarias ou mesmo na produção de combustíveis líquidos.

3.4 CÁLCULO DA ENTALPIA DO VAPOR SUPERAQUECIDO

Para a determinação da entalpia do vapor, uma equação global para vapor superaquecido e mesmo saturado pode ser encontrada na obra de Lachkov et al. (LACHKOV; LYSENKOV; MAMONOV, 1999) como uma função da pressão e temperatura. As expressões simples para a determinação da densidade, entalpia, coeficiente de viscosidade dinâmica, e o expoente adiabático do vapor podem ser determinadas. As expressões são utilizadas para uma faixa de temperaturas de 100 a 600 °C e uma faixa de pressão absoluta de 0,05-30,0 MPa (para pressões absolutas mais baixas do que a pressão de saturação) conforme equação 3.33.

$$h_{ss} = \left(10258.8 - \left(\frac{20231.3}{\tau} \right) + \left(\frac{24702.8}{\tau^2} \right) - \left(\frac{16307.3}{\tau^3} \right) + \left(\frac{55799.31}{\tau^4} \right) - \left(\frac{777.285}{\tau^5} \right) \right) + \pi * \left(\left(\frac{-355.878}{\tau} \right) + \left(\frac{817.28}{\tau^2} \right) - \left(\frac{845.841}{\tau^3} \right) \right) + \pi^3 * \left(\left(\frac{-95607.5}{\tau} \right) + \left(\frac{443740}{\tau^2} \right) - \left(\frac{767668}{\tau^3} \right) + \left(\frac{587261}{\tau^4} \right) - \left(\frac{167657}{\tau^5} \right) \right) + \pi^4 * \left(\left(\frac{22542.8}{\tau^2} \right) - \left(\frac{84140.2}{\tau^3} \right) + \left(\frac{104198.0}{\tau^4} \right) - \left(\frac{42886.7}{\tau^5} \right) \right) \text{ (kJ / kg)} \quad (3.33)$$

Onde h_{ss} representa a entalpia do vapor em kJ / kg, τ é a temperatura normalizada, $\tau = (T + 273,15) / 674,14$, π é a pressão normalizada, sendo $\pi = P / 22,064$. Esta equação permite a introdução da energia do vapor saturado ou superaquecido no balanço molar de acordo com a equação (3.1).

3.5 EFICIÊNCIA A FRIO E PODER CALORÍFICO

Os dois parâmetros termodinâmicos geralmente aplicados para avaliar o desempenho de gaseificação são o poder calorífico do gás de síntese e a eficiência do gás frio. O poder calorífico do gás é determinado em uma base seca a partir das frações volumétricas das espécies de gases obtidos. A eficiência a frio do gaseificador é definida como a razão entre a energia do gás produzido e a energia da biomassa introduzida como mostrado nas equações (3.34) e (3.35):

$$CGE = \frac{\frac{a_g R T_0}{P_0} LHV_{gas}}{M_{bio} LHV_{Bio}} \text{ (%) } \quad (3.34)$$

O poder calorífico do gás produzido em kJ/Nm^3 é calculado usando a quação (3.36):

$$LHV_{gas} = \frac{126 * V_{CO} + 358 * V_{CH_4} + 108 * V_{H_2}}{1000} \left[\frac{MJ}{Nm^3} \right] \quad (3.36)$$

Onde , $V_{CO}V_{CH_4}V_{H_2}$, são as concentrações volumétricas encontradas.

3.6 METODOLOGIA DA MODELAGEM

Conforme descrito na Figura 32, o passo 1 considera a entrada de dados a partir de biomassa final e análise elementar da biomassa, razão de equivalência ER , e a concentração de oxigênio (OP).

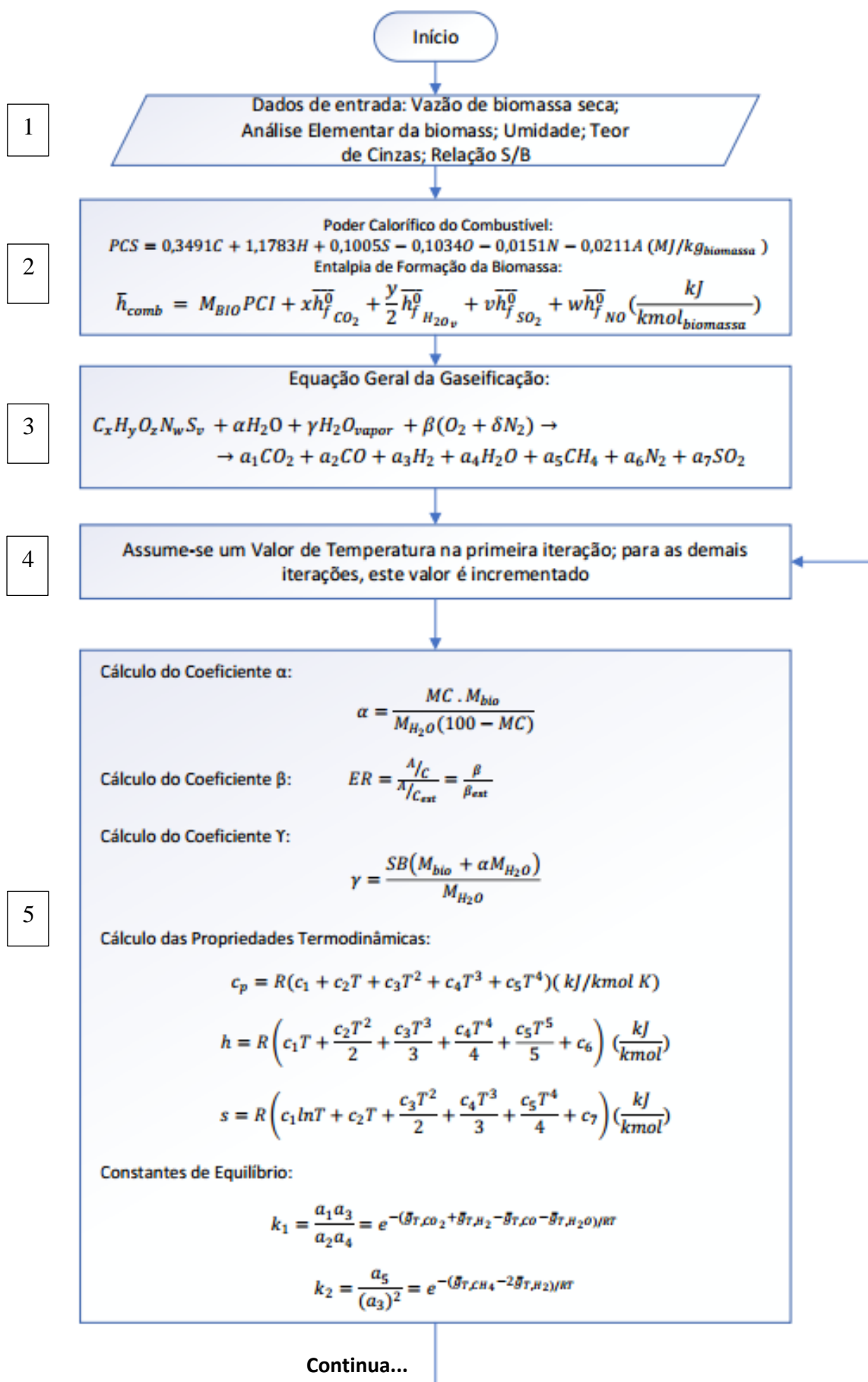
O passo 2 considera o cálculo do PCS e PCI da biomassa considerada bem como a entalpia da mesma.

O passo 3 mostra a equação geral de gaseificação e as considerações para os cálculos dos coeficientes molares aplicando-se os balanços de massa e energia, bem como do equilíbrio termodinâmico das reações descritas.

O passo 4 considera que uma temperatura inicial é assumida na equação de energia para iniciar o processo de iteração de cálculos da temperatura final de gaseificação.

O passo 5 calcula os coeficientes molares de umidade, vapor e ar, bem como as propriedades termodinâmicas, e as constantes de equilíbrio químico para completar o conjunto do balanço de massa molar.

O passo 6 mostra o conjunto de balanços de massa molar, e o passo 7 realiza um balanço considerando a equação da energia. Um conjunto não-linear de equações é resolvido, e a nova temperatura é calculada e comparada para a temperatura inicial em um processo iterativo. Quando o valor da temperatura converge para um valor cujo erro é menor que um valor estipulado, o programa calcula os dados de saída no passo 8. As iterações são executadas até que o critério de convergência de temperatura seja alcançado. A partir deste ponto as variáveis de saída são calculadas.



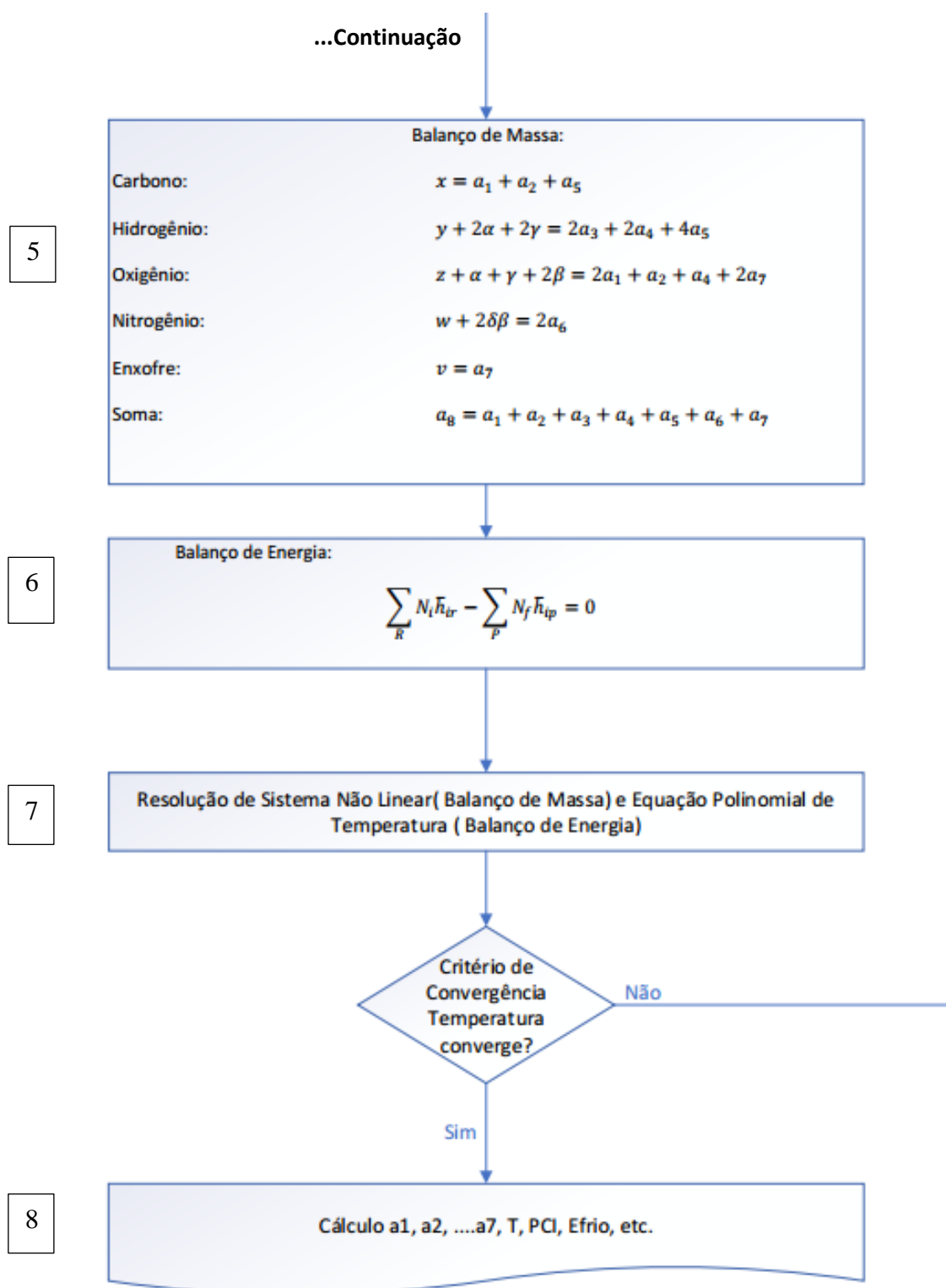


Figura 32 - fluxograma Modelo de equilíbrio desenvolvido

3.7 RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Para validação do modelo desenvolvido, os dados experimentais para misturas cujas condições de gaseificação estão descritas conforme trabalho de CAMPOY et al., 2009.

Foram comparadas com as simulações feitas com o presente modelo, utilizando os mesmos dados e considerações da biomassa empregada no trabalho do autor. A biomassa seca utilizada por Campoy et al corresponde a C = 50,76%; H = 5,92%; O = 43,32%; e umidade = 6,3% com uma injeção de vapor a 400 °C. As simulações foram feitas para as condições dos ensaios realizados, e os resultados são mostrados abaixo. Os resultados obtidos por modelagem são representados pela letra M na tabela, os resultados experimentais são designados pela letra E na Tabela 8.

Tabela 8 - Comparativo de resultados previstos no modelo com os dados experimentais apresentado por Campoy et al.(CAMPOY et al., 2009)

Teste	CO		H2		CO2		CH4		RMS
	E	M	E	M	E	M	E	M	
1	15,80	24,57	8,70	17,03	15,10	9,68	5,10	2,08	6,08
2	15,40	19,30	11,90	19,26	15,90	13,96	4,80	3,27	3,89
3	13,80	14,46	13,30	20,12	17,00	17,56	4,60	4,12	3,09
4	15,00	17,62	14,00	18,90	16,20	16,67	4,70	6,46	2,64
5	11,90	12,96	16,20	19,67	18,60	20,12	5,30	7,28	1,97
6	18,90	24,24	16,40	24,20	17,60	15,42	5,50	2,00	4,63
7	15,70	18,18	18,30	25,70	18,80	19,93	5,70	3,24	3,74
8	20,80	21,40	20,00	24,53	15,80	19,30	6,70	7,38	2,60
9	15,30	14,39	22,30	25,24	20,30	24,66	7,10	9,29	2,61
10	20,00	26,57	17,50	25,38	16,80	16,06	5,60	1,55	4,97
11	17,50	21,06	21,80	27,89	18,00	20,24	6,10	3,31	3,61
12	23,90	24,86	22,40	27,06	12,60	18,35	7,30	5,74	3,46
13	19,30	16,57	25,10	28,10	16,20	24,53	7,40	7,76	4,24
14	27,40	35,26	18,30	26,84	16,20	12,23	7,30	2,31	5,94
15	25,10	25,54	23,10	28,37	13,70	16,15	6,50	2,58	3,23
16	23,90	27,93	22,30	28,29	14,60	17,24	6,70	2,23	4,08
17	20,20	22,85	24,50	29,89	16,70	20,97	6,90	3,92	3,67
18	19,30	22,51	25,70	29,87	17,00	21,15	6,70	3,61	3,44
19	28,50	26,84	25,70	28,57	9,20	18,68	8,10	6,18	4,66
20	23,50	18,70	27,50	29,33	14,60	24,81	7,70	8,75	5,22
							Média		3,89

Os erros médios quadráticos (RMS) foram calculados para cada teste. Foram calculados utilizando a expressão 41, onde os valores E_i são os valores experimentais e M_i valores determinados pelo modelo matemático. N é o número de experiências.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (E_i - M_i)^2}{N}} \quad (3.37)$$

(JARUNGTHAMMACHOTE; DUTTA, 2007), mostraram que as diferenças entre os resultados podem advir a partir dos pressupostos definidos na simplificação do modelo, tal como a consideração que todos os gases sejam ideais, a não consideração de resíduos carbonáceos e ausência de alcatrão, bem como perdas de calor decorrentes da operação do gaseificador. Uma possível explicação para essas diferenças é devido ao fato de que o equilíbrio químico possa não ser alcançado durante o experimento.

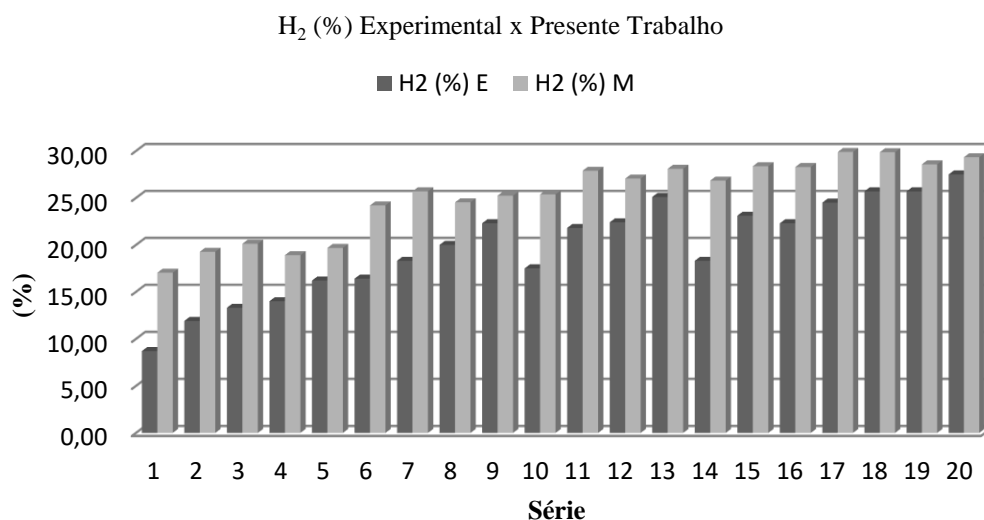


Figura 33 - Concentração volumétrica de hidrogênio obtida na literatura (CAMPOY et al., 2009) e no trabalho atual.

Além disso, o conteúdo de CO da modelagem foi comparado com os dados apresentados por (CAMPOY et al., 2009), e os resultados estão apresentados na Figura 34 .

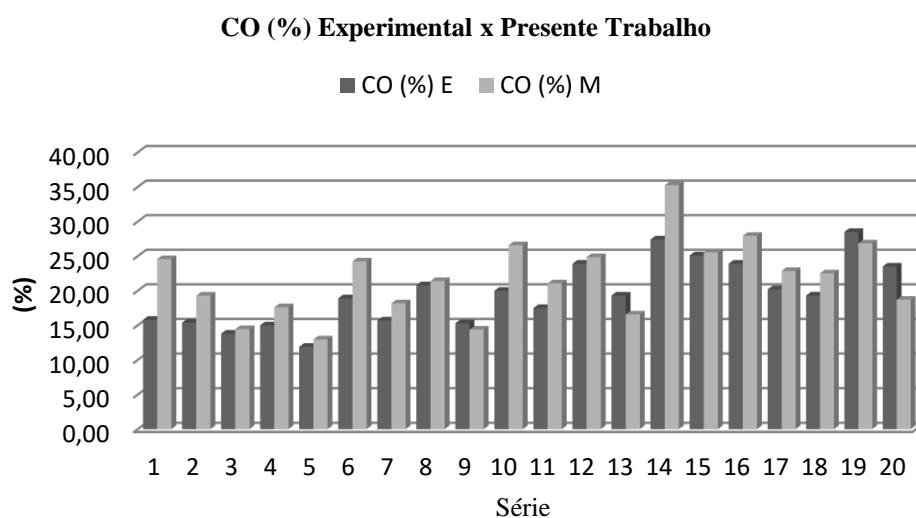


Figura 34 - Concentração volumétrica de hidrogênio obtido na literatura (CAMPOY et al., 2009) e no presente trabalho.

No trabalho de (DE SALES et al., 2017) também foram consideradas misturas de oxigênio e vapor saturado e foram realizados no gaseificador do NEST, efetuando uma comparação com dados experimentais sendo que os dados obtidos no modelo desenvolvido são apresentados na Tabela 9 e de acordo com as Figura 35 e Figura 36.

Tabela 9 - Comparação de resultados previstos com dados experimentais de a literatura (DE SALES et al., 2017) variando-se os parâmetros de entrada ER, SO e OP.

Teste	OP	ER	SB	CO		CH4		H2		RMS
				E	M	E	M	E	M	
1	21	0,40	0,00	18,70	19,00	1,60	1,43	17,40	17,37	0,20
2	21	0,40	0,40	12,70	11,81	1,70	2,75	19,90	18,64	1,08
3	21	0,40	1,00	8,70	6,10	1,40	4,04	21,60	19,01	2,61
4	21	0,30	0,00	15,50	18,68	1,60	4,61	16,30	18,93	2,99
5	21	0,30	0,40	8,30	9,73	1,60	6,78	18,90	19,11	3,10
6	21	0,30	1,00	7,20	3,77	1,60	8,83	19,00	17,77	4,67
7	21	0,35	0,00	21,20	19,11	1,80	2,65	16,60	18,57	1,73
8	21	0,35	0,40	12,80	11,03	1,70	4,41	18,80	19,24	1,89
9	21	0,35	1,00	13,80	5,04	1,80	6,07	20,80	18,83	5,74
10	100	0,30	0,40	24,49	26,79	5,44	6,46	27,54	37,80	6,10
11	100	0,30	1,00	17,85	16,17	4,01	7,62	32,73	40,24	4,91
12	100	0,35	0,40	25,00	28,80	4,80	4,45	33,56	37,79	3,30
13	100	0,35	1,00	18,00	19,10	3,50	4,96	33,79	41,04	4,32
14	100	0,40	0,40	23,20	29,73	3,58	3,23	34,53	36,84	3,97
15	100	0,40	1,00	20,80	21,61	3,30	3,09	35,94	40,68	2,77
Média										3,22

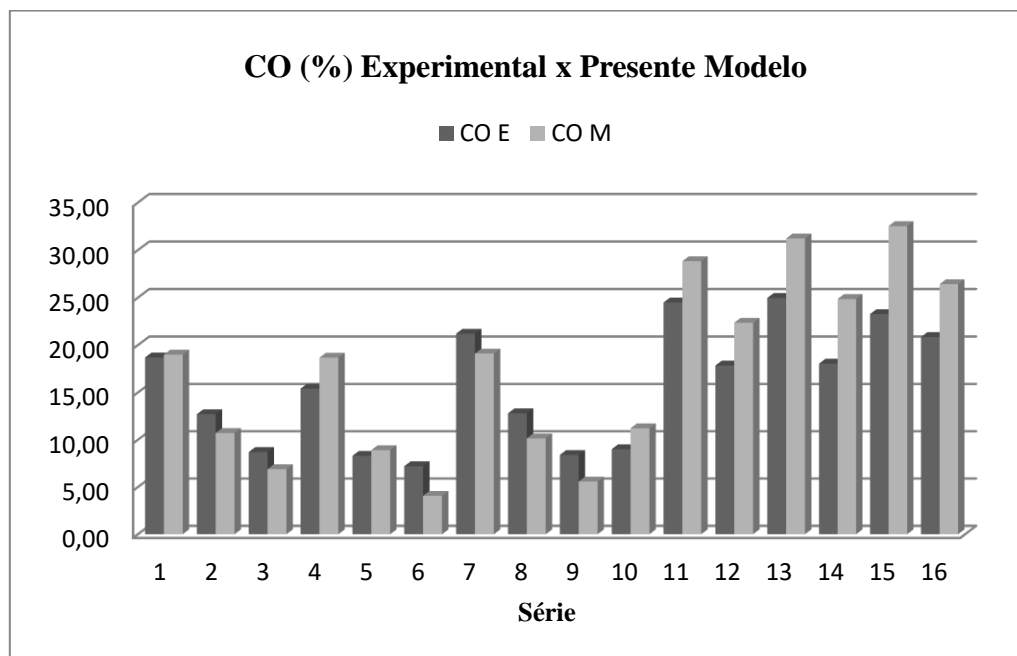


Figura 35-comparação do presente modelo de monóxido de carbono e de saída os dados da literatura (DE SALES et al., 2017).

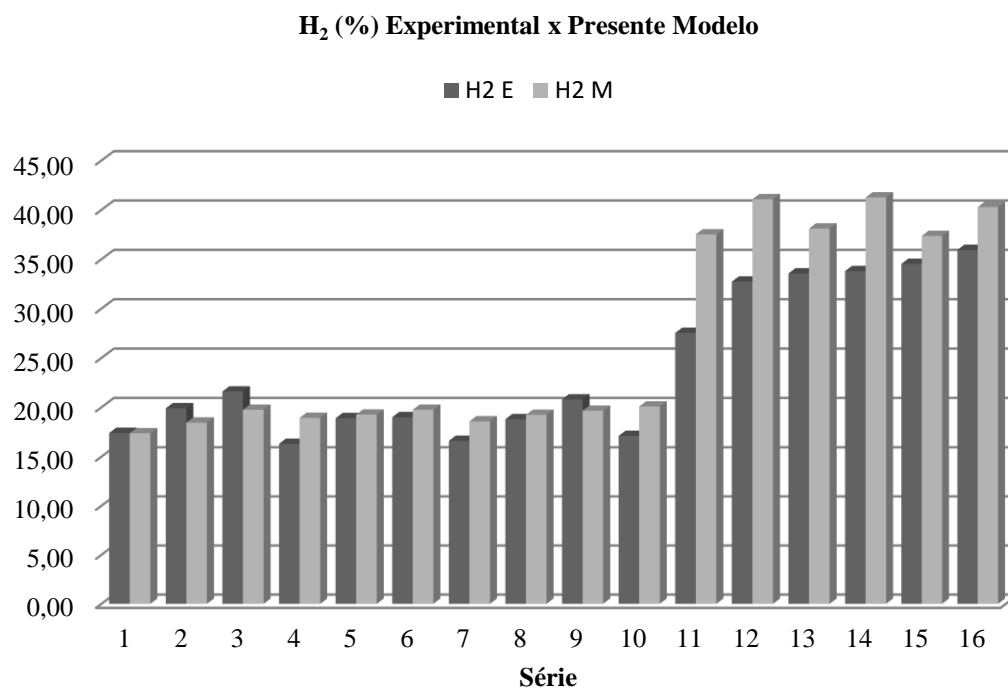


Figura 36 - Comparação do presente modelo de produção de hidrogênio e os dados da literatura (DE SALES et al., 2017).

3.8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.8.1 Resultados do efeito da razão vapor biomassa SB com ar na concentração volumétrica de hidrogênio

Diferentes parâmetros de desempenho na gaseificação de bagaço de cana cuja composição foi utilizada conforme (Varma & Mondal, 2017) são simulados utilizando ar conforme resultado obtido na Figura 37 utilizando vapor superaquecido como fluidos de gaseificação. Para esta análise foi fixada a razão de equivalência em $ER=0,3$ como referência em decorrência dos resultados obtidos no NEST/UNIFEI por (MARTÍNEZ et al., 2011), enquanto a razão de vapor biomassa variou de 0 a 2, com a finalidade de estudar o desempenho da conversão termoquímica da biomassa.

O resultado da Figura 38 mostra a tendência da concentração em volume de gás produzido utilizando ar como fluido de gaseificação. À medida que a razão SB aumenta considerando-se a temperatura do vapor na $P = 3$ bar e $T = 600^{\circ}\text{C}$. É interessante notar que, como a concentração de hidrogênio, muda de 17 % para 28% em volume base seca.

A concentração de CO diminui de 18% para 8% com valores SB oscilando desde 0 a 2 em decorrência da potencialização da reação de gás água devido à presença do vapor na forma de água. (GEORGE; ARUN; MURALEEDHARAN, 2016) (NIKOO; MAHINPEY, 2008)

Uma vez que o vapor superaquecido é introduzido conforme Figura 38, o comportamento do processo de gaseificação é modificado positivamente, com um aumento significativo em concentração de hidrogênio para cerca de 30% .(UMEKI et al., 2010).

O efeito da relação SB na gaseificação representa uma mudança na concentração e pressão parcial da fase gasosa de acordo com o princípio de Le Chatelier. Assim, com o aumento do SB, são potencializadas as reações de Shift e metanação, assim como promovem a gaseificação do carvão remanescente. Assim, com o aumento do coeficiente SB, espera-se até um certo ponto um aumento na produção de H_2 e redução de CO com aumento de CO_2 , (KARMAKAR; DATTA, 2011), (ALJBOUR; KAWAMOTO, 2013).

Esta condição de aumento de hidrogênio e diminuição do teor de CO permite a introdução de um valor específico de SB que faz com que seja possível produzir relações H_2/CO com respeito à qualidade do gás desejado para a produção de biocombustíveis e outras aplicações, como por exemplo os resultados apresentados no trabalho de (MARTÍNEZ et al., 2011).

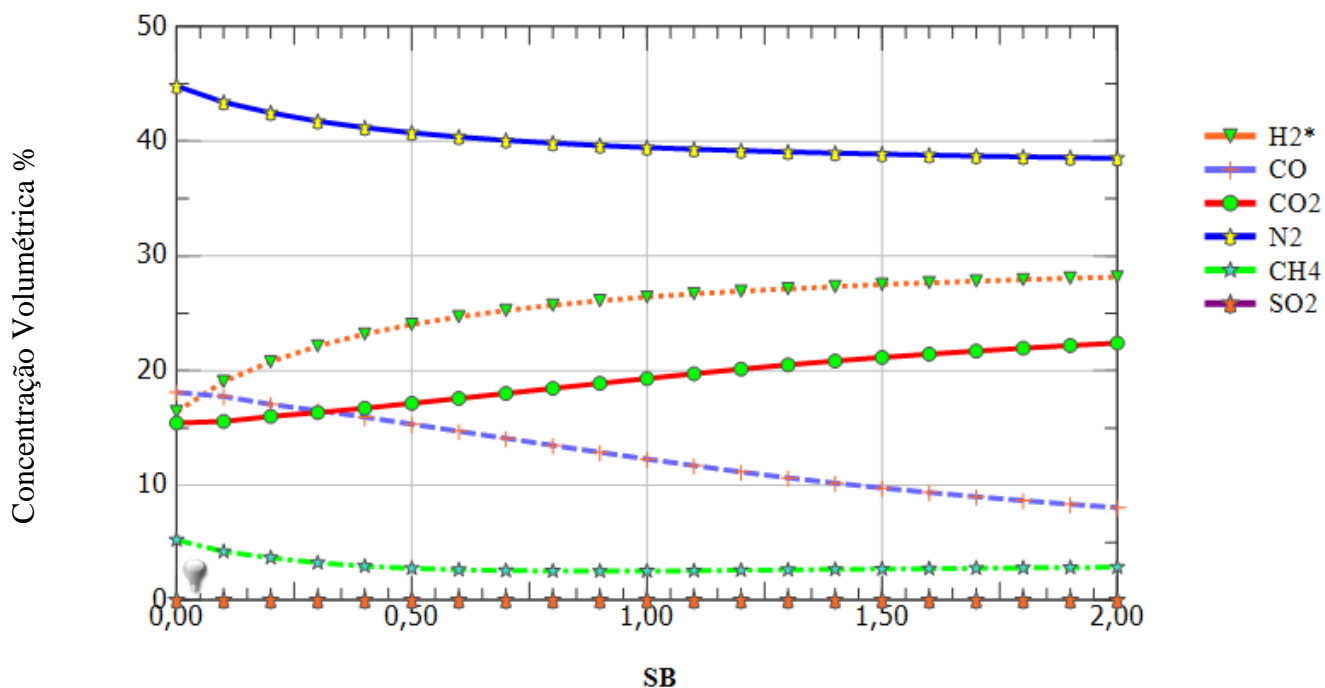


Figura 37 - Influência de SB sobre a variação na concentração de gás quando a gaseificação com ar ER = 0,3 e vapor saturado a 143.7°C.

O resultado obtido na Figura 38 mostra o resultado obtido na modelagem da evolução da concentração em volume do gás de síntese produzido quando gaseificação com ar nas mesmas condições de pressão e vapor superaquecido a 600°C. Em termos gerais, observa-se que com o aumento da proporção SB, o conteúdo em hidrogênio aumenta de 17% a cerca de 30%, enquanto o teor de CO diminui de 18% a cerca de 11%. Do mesmo modo a concentração de CH₄ diminui ligeiramente, a partir de 5% para valores abaixo de 3%, enquanto que as mudanças de CO₂ de 16% para 20%.

Esta tendência está de acordo com o trabalho de outros pesquisadores (XIAO et al., 2011). É interessante notar que a concentração de hidrogênio aumenta significativamente a um valor de SB próximo de 1,0. A Figura 38 indica que não existe um limite para a quantidade de vapor fornecido de forma benéfica variando-se SB de 0 até 2, a fim de aumentar a concentração de hidrogênio no gás produzido. Isto ocorre devido ao incremento da reação de gás-água devido à presença de vapor e o acréscimo das reações de redução e oxidação devido ao aumento de temperatura decorrente da entalpia do vapor introduzido.

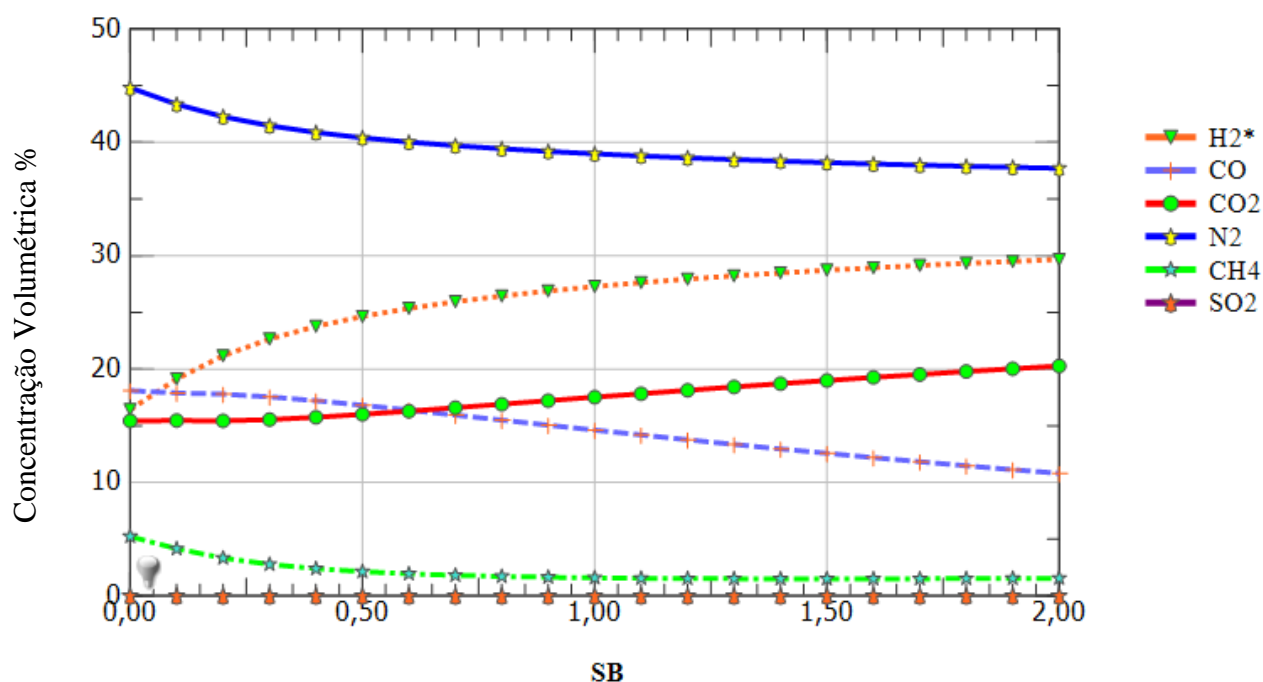


Figura 38 - Influência de SB sobre a variação na concentração de gás quando a gaseificação com Ar com e Vapor superaquecido $T = 600^{\circ}\text{C}$

O resultado da introdução de oxigênio em gaseificação modifica o desempenho de gaseificação, tal como mostrado na Figura 39. No caso extremo em que todo o ar do agente de gaseificação é substituído por oxigênio, assumindo $OP = 100\%$, há um aumento significativo na produção volumétrica de hidrogênio a um valor máximo próximo de 45% em volume.

Quando SB se aproxima de 1,0 (WANG; KINOSHITA, 1992), Seguido por uma redução significativa na produção de CO conforme corroborado pelos autores (ALJBOUR; KAWAMOTO, 2013)(BEHESHTI; GHASSEMI; SHAHSAVAN-MARKADEH, 2015).

É interessante analisar duas situações em que temperaturas de vapor diferentes são introduzidas no gaseificador com vapor superaquecido a 600°C .

Quando o oxigênio é fornecido em uma mistura de vapor superaquecido de alta temperatura obtém-se um efeito limitado, como mostrado na Figura 40. Um pequeno aumento na concentração de hidrogênio é esperado, indicando que seria desnecessário forte superaquecimento do vapor quando operando nessa condição.

Como o aumento da razão vapor biomassa SB, a concentração de CO diminui de 40% a cerca de 18% e provoca um decréscimo no conteúdo de CH_4 como pode ser visto no resultado obtido na simulação nas Figura 39 e Figura 40, indicando um aumento ainda

maior do teor de oxigênio.(UMEKI et al., 2010),(BARISANO et al., 2016) e (MOTA et al., 2015).

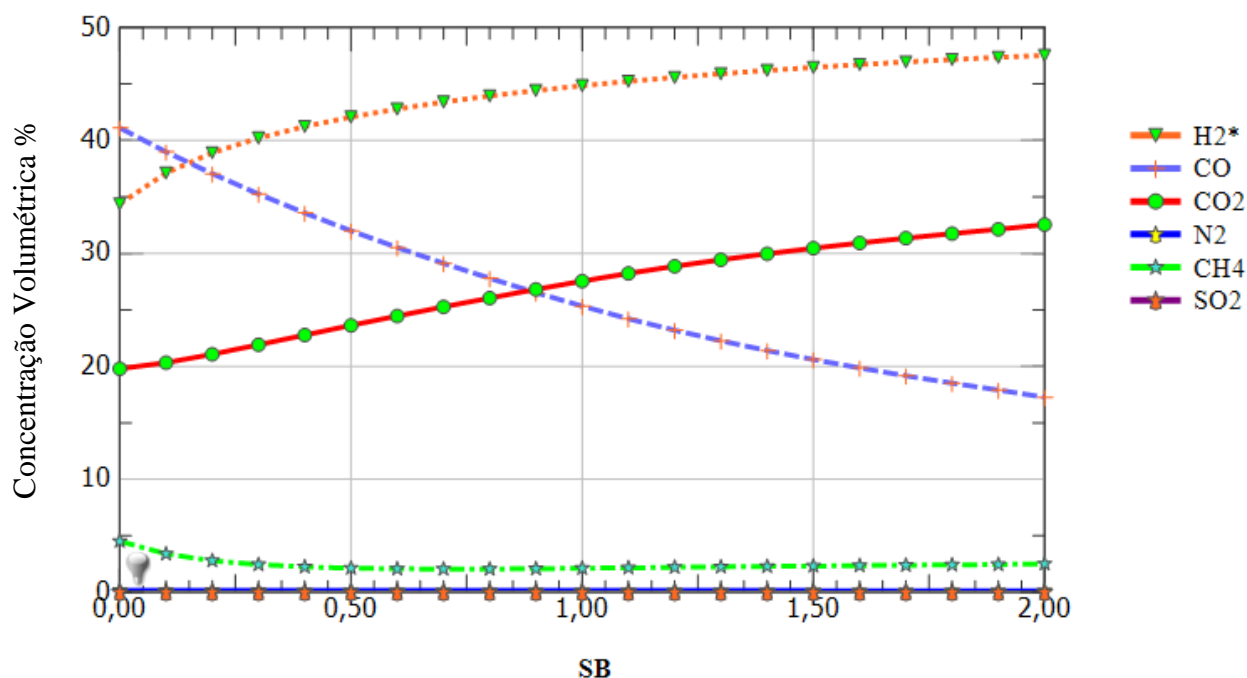


Figura 39 - Influência de SB sobre a variação na concentração de gás quando com gaseificação Oxigênio ER = 0,3 e vapor saturado 143.7°C P = 3 bar.

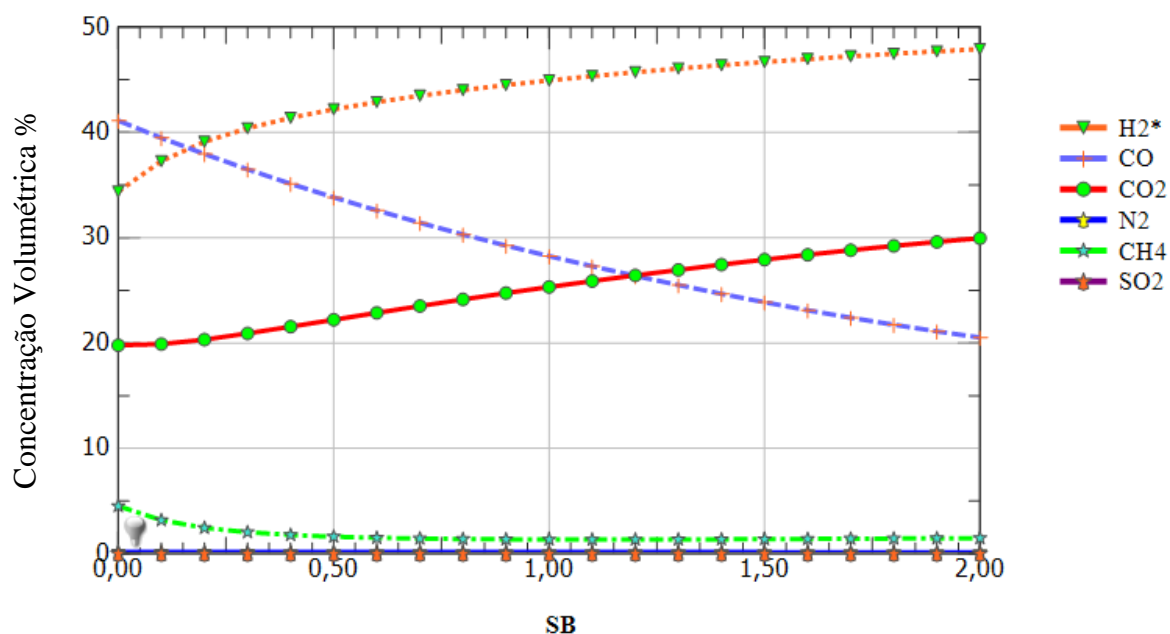


Figura 40 - Influência de SB sobre a variação na concentração de gás quando a gaseificação com oxigênio ER = 0,3 e vapor superaquecido na temperatura de 600°C P = 3 bar .

A Figura 41 mostra o resultado das diferenças na geração de hidrogênio considerando gaseificação com oxigênio e ar, tendo em conta a entalpia do vapor para

diversos valores de SB. É importante notar que o melhor resultado na geração de hidrogênio em ambos os casos acontece para a condição próxima do máximo SB devido maior quantidade de vapor introduzida e consequente aumento na temperatura das reações. É possível notar que a diferença na produção de hidrogênio é muito significativa para a gaseificação com oxigênio em relação à gaseificação com ar devido potencialização da reação de gás-água.

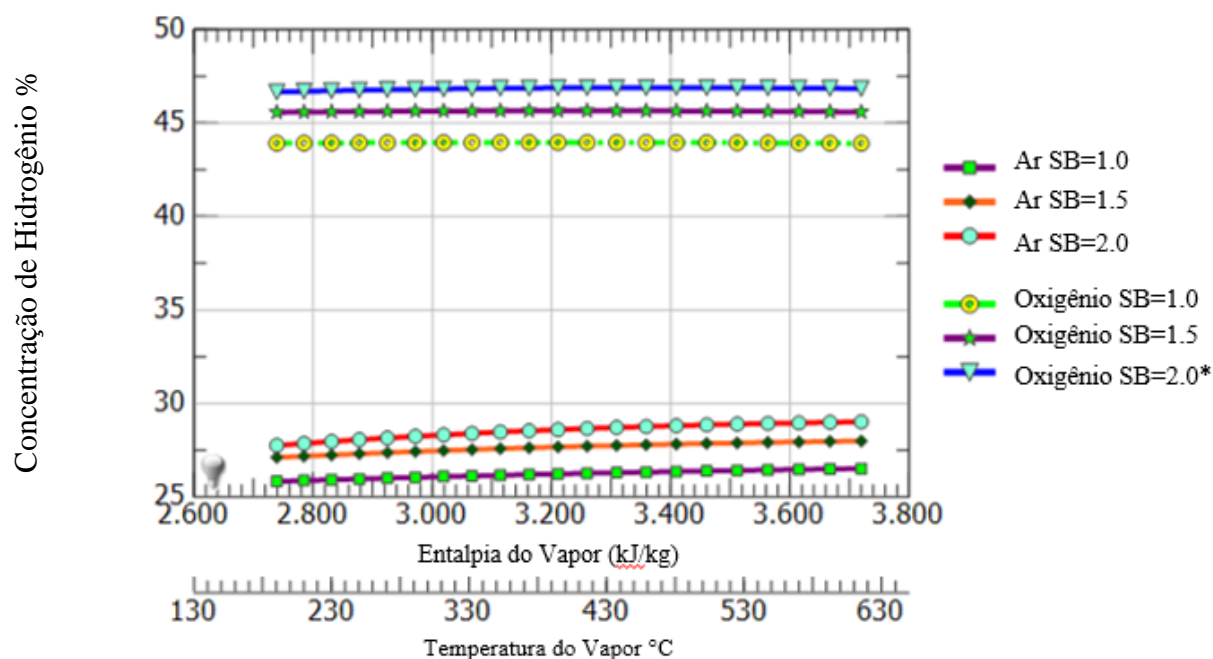


Figura 41 - Concentração de Hidrogênio considerando entalpia do vapor para ar, oxigênio e vapor para várias razões vapor /biomassa SB.

O efeito da entalpia do vapor é mais significativa quando é considerada a condição de gaseificação com o ar, provocando um aumento da temperatura de gaseificação, potencializando a reação de gás-água, bem como nas reações de oxidação devido aumento de temperatura, conforme mostrado no resultado obtido na Figura 42. Na presença de oxigênio, este efeito é suprimido em função do aumento das reações de oxidação implicando no aumento de temperatura do reator.

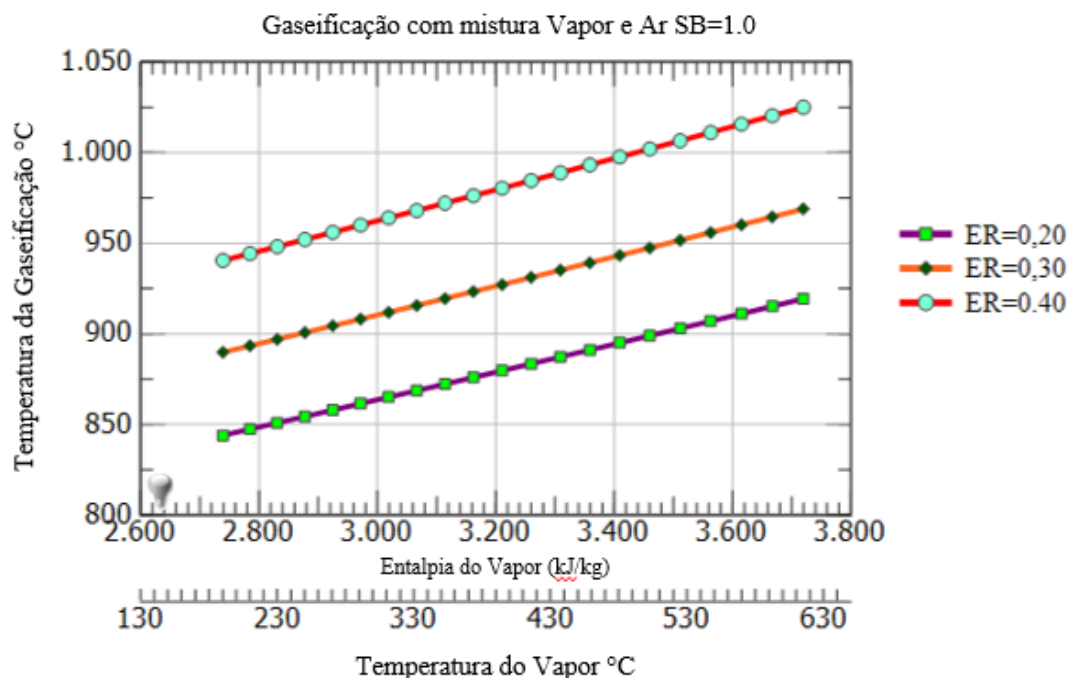


Figura 42 - Influência da entalpia do vapor na temperatura de gaseificação com ar e vapor em várias razões de Equivalência ER.

O mesmo raciocínio como anteriormente apresentado pode ser aplicado, agora os valores de razão de equivalência ER e são mostrados nos resultados obtidos na Figura 43 para um SB=1,0, sendo este valor fixado para verificar os valores de ER. Neste caso, quando se considera a variação de ER, a entalpia do vapor introduzido não resulta em grande efeito na geração de hidrogênio. Neste contexto, os resultados obtidos por meio de simulações efetuadas, mostram que os valores menores de ER em torno de 0,2 são o melhores a serem utilizados quando uma geração de hidrogênio maior é desejada (LIU et al., 2018).

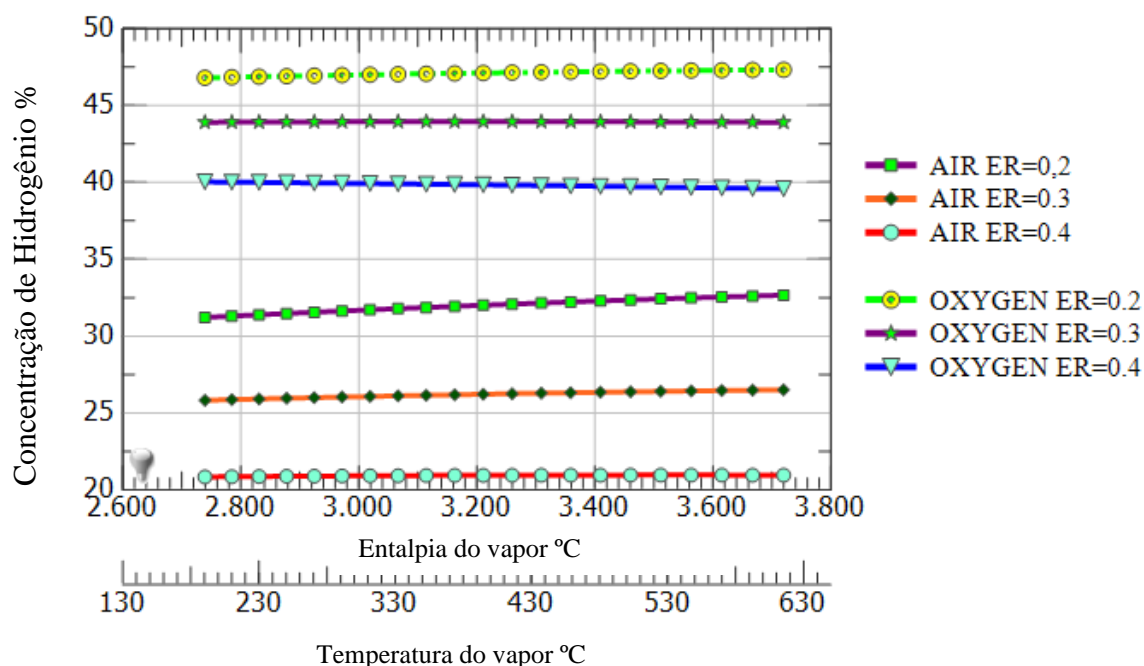


Figura 43 - Influência da entalpia do vapor na concentração de hidrogênio para a gaseificação com ar e oxigênio SB=1.0 em várias razões de equivalência ER

3.8.2 Resultados do efeito do vapor superaquecido e da razão vapor biomassa SB no poder calorífico inferior do gás

Com o SB aumentando, a reação gás-água, a reação de troca de gás-água e a reação de reforma do metano a vapor são potencializadas.

Os resultados das simulações mostram-se de acordo com (HERNÁNDEZ et al., 2012), sendo que o aumento do SB favorecerá principalmente a reforma de carvão e de alcatrão com vapor, bem como a reação de troca de gás água, que por sua vez levará a um aumento no conteúdo de CO₂ e H₂. Para a gaseificação a vapor, a reação de Shift levará a uma potencialização da produção de H₂ e a reação de Boudouard implicará em redução de CO para produzir CO₂.

Nas simulações efetuadas conforme Figura 44 são mostrados o PCI do gás de síntese produzido para vários SB considerando-se várias temperaturas de gaseificação. É possível observar que o PCI do gás de síntese diminui quando a proporção SB aumenta de 0 a 2. Isto pode ser explicado pelo efeito de diluição do gás de síntese produzido como uma consequência da presença de vapor de água superaquecido, dióxido de carbono, e de enxofre, bem como gases combustíveis tais como CO e CH₄ que têm conteúdo energético menor que o hidrogênio. Os resultados obtidos mostram compatibilidade com o desempenho do valor calorífico do gás em função do ER para a gaseificação com ar em

conformidade com os autores (BARUAH; BARUAH, 2014)e (SHARMA et al., 2018) Entretanto, a simulação com oxigênio e vapor superaquecido, o resultado do PCI do gás obtido praticamente dobra de valor em concordância com (DE SALES et al., 2017).

O resultado da simulação da introdução de oxigênio, como mostrado na Figura 45 implica no aumento bastante significativo do PCI do gás produzido. É necessária uma avaliação técnica e econômica desse benefício, considerando o custo de gaseificação com oxigênio devido custo do processo de separação do mesmo.

Contudo, o aumento de SB causa uma diminuição no poder calorífico do gás. Esta tendência é verificada por outros autores e são descritos nos trabalhos de (HERNÁNDEZ et al., 2012), (MONTEIRO et al., 2017) e (DINIS; BRUNO; ROUBOA, 2016).

A simulação efetuada mostra o resultado da evolução do PCI como uma função da variação de SB para várias temperaturas de vapor, demonstrando que as diferenças de temperatura e entalpia do vapor não influenciam diretamente o PCI, uma vez que este parâmetro depende basicamente da conteúdo de H_2 e CO , onde adição de vapor provoca

uma aumento de H_2 associado à diminuição do conteúdo de CO .

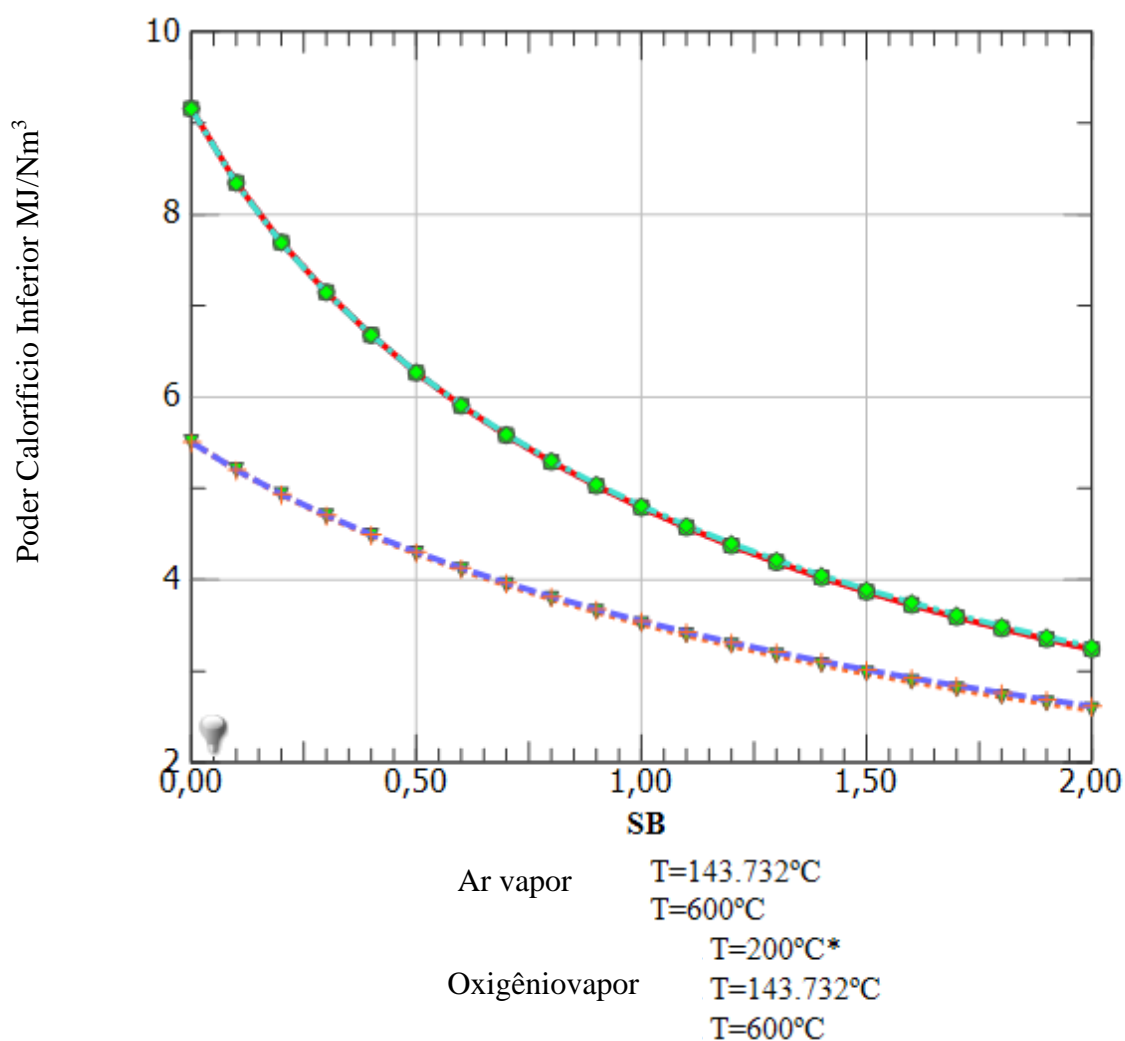


Figura 44 – Poder calorífico Inferior PCI para ER=0.3 mostrando a variação SB para gaseificação com misturas ar/ vapor e oxigênio/vapor sob várias temperaturas

O resultado obtido na simulação apresentado na Figura 45, corrobora o efeito da variação da PCI com o aumento da SB para vários ER considerando gaseificação com ar e com vapor. Onde os melhores resultados são obtidos para valores inferiores ER em concordância com os resultados obtidos por (UMEKI et al., 2010), (DINIS; BRUNO; ROUBOA, 2016) e (DE SALES et al., 2017).

Desta forma é possível observar as diferenças entre a gaseificação com ar e oxigênio no PCI do gás para SB variando de 0 a 2. Os valores de PCI para gaseificação com oxigênio são extremamante superiores aos valores quando considerada a gaseificação com ar como demonstrado pelos resultados das simulações realizadas.

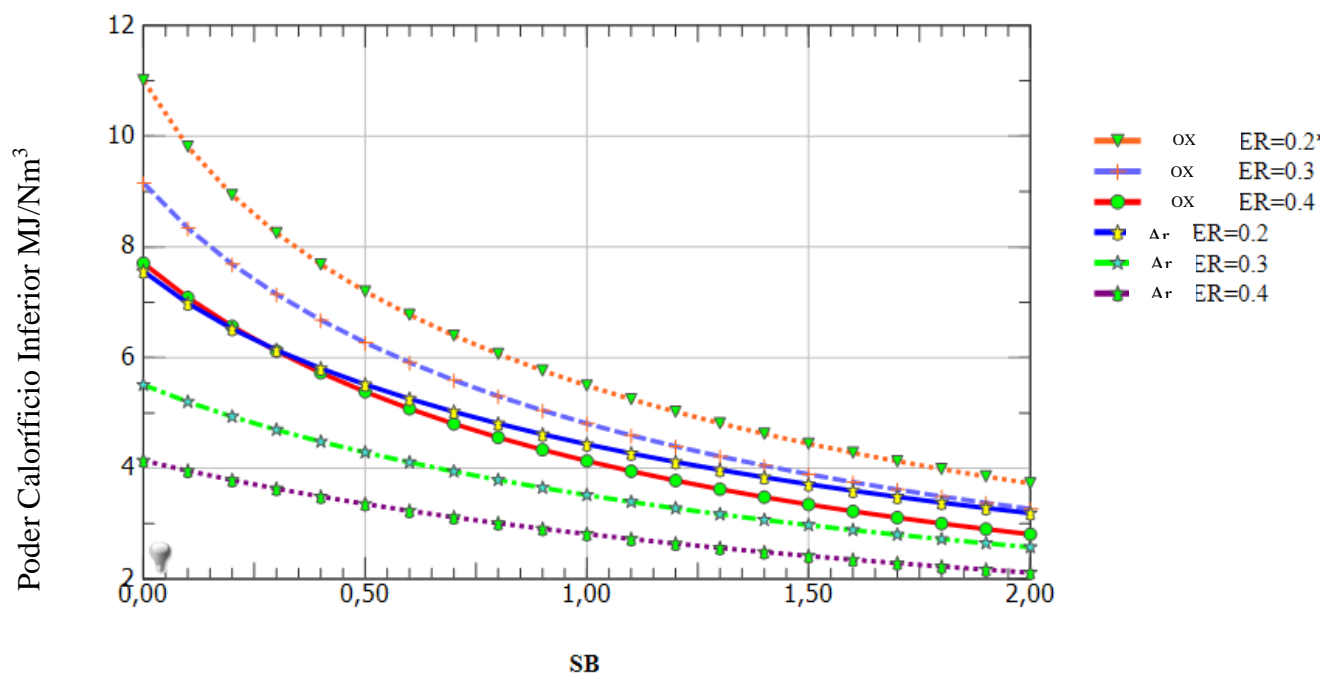


Figura 45 – Comparação entre gaseificação com ar e oxigênio variando-se a razão vapor biomassa considerando-se a gaseificação em várias razões de equivalência ER

3.8.3 Resultados do efeito da variação da razão biomassa na temperatura de gaseificação

Como mostrado nos resultados obtidos na Figura 46 e Figura 47, a variação da temperatura de gaseificação é dependente da vazão de vapor introduzida SB e ao mesmo tempo dependente dos valores ER. Para ambos os casos na gaseificação com ar ou oxigênio.

Quanto maior for o valor de ER mais elevado o valor da temperatura alcançado. É interessante notar que além desta análise, quanto maior for o valor da entalpia do vapor introduzido, mais elevados são os valores de temperatura, sendo um parâmetro bastante importante a ser considerado na aglomeração de gaseificadores de leitos fluidizados como mostraremos nos capítulos seguintes.

A temperatura de gaseificação influencia diretamente as reações que ocorrem no interior do gaseificador e do seu desempenho. Ao longo do intervalo de temperatura de interesse, um aumento no ER resulta no decremento tanto do valor PCI. Além disso, o efeito de condições de operação e a adição de material do leito foram determinados para um reator de leito fluidificado borbulhante. Um aumento da temperatura de reação e de valores de ER implicam na diminuição do teor de alcatrão em concordância com os trabalhos de (WOO et al., 2016) e (VERDEZA, 2015)

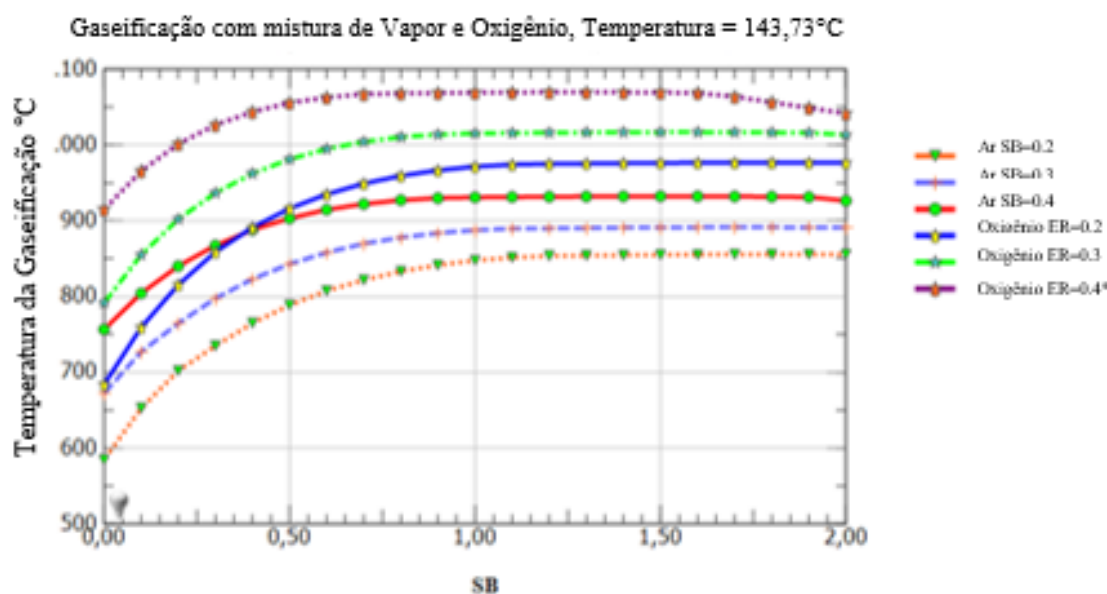


Figura 46 - Gaseificação temperatura de ar e oxigênio gaseificação para diferentes relações de equivalência ER à temperatura de vapor de 143,7 P = 3 bar

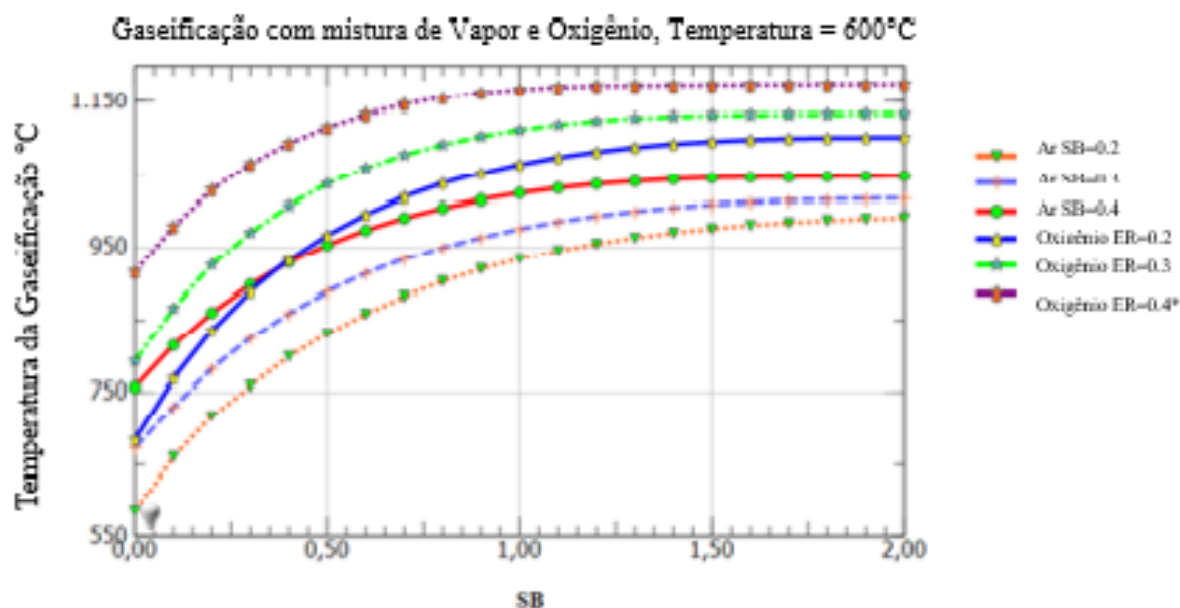


Figura 47 - temperatura de gaseificação para o ar e o oxigênio de gaseificação para diferentes relações de equivalência ER à temperatura de vapor de 600° CP = 3 bar

Os resultados das simulações efetuados na Figura 48 e Figura 49 mostram a influência da entalpia do vapor na temperatura de gaseificação por vários valores de ER. Valores mais elevados de ER irão resultar em temperaturas mais elevadas de gaseificação e esta informação é útil para o controle da temperatura como uma função da entalpia do vapor introduzidos. Os valores ER podem ser escolhidos para uma desejada operação do equipamento. É possível verificar as diferenças resultantes na temperatura de gaseificação

para o ar e oxigênio fixando-se o valor de SB. As temperaturas mais elevadas são atingidas por gaseificação com oxigênio e valores mais elevados de ER. Esta informação é de extrema importância para definir o ponto desejado de operação do equipamento visando a qualidade do gás de saída desejada.

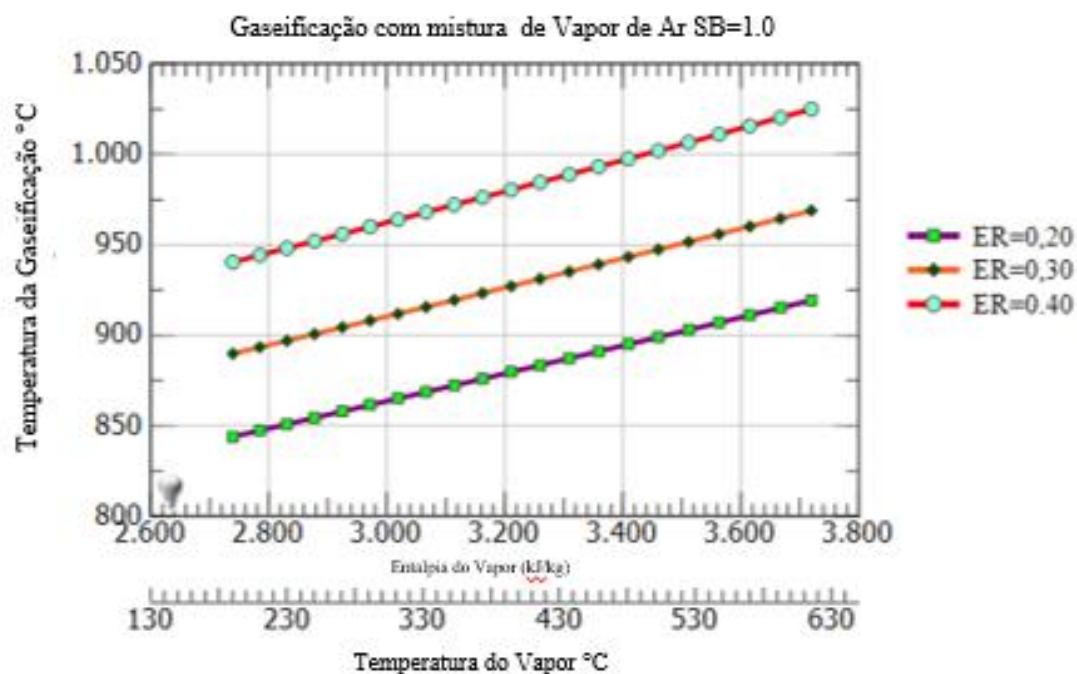


Figura 48 - influência da entalpia do vapor na gaseificação com ar na temperatura de gaseificação para vários ER

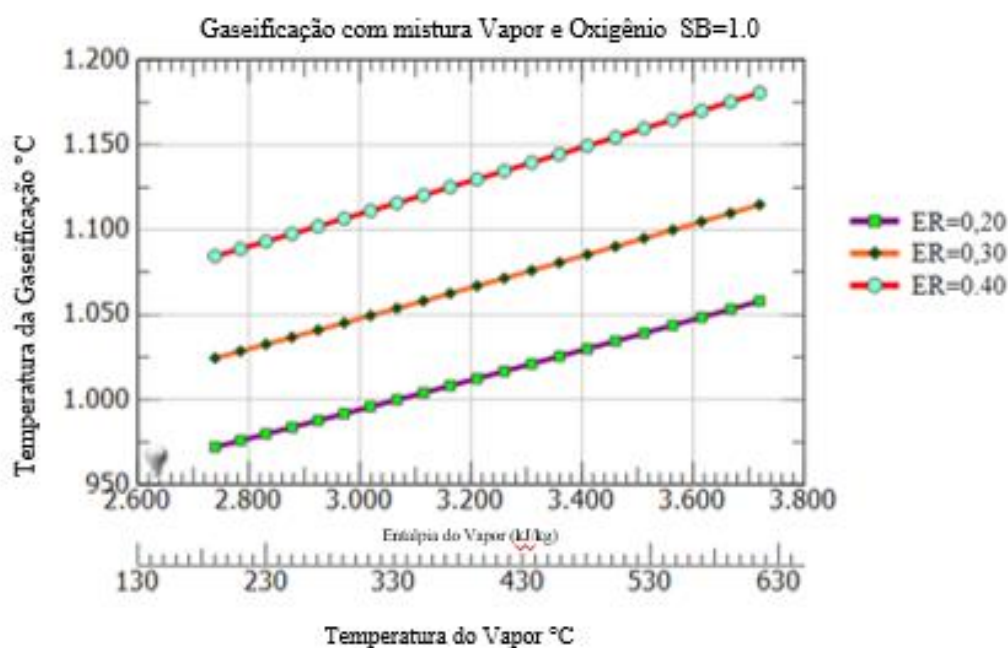


Figura 49 - influência da entalpia do vapor na gaseificação com oxigênio na temperatura de gaseificação para vários ER

3.8.4 Resultados do efeito da entalpia do vapor introduzido na eficiência a frio CGE do gaseificador para vários SB

Os resultados da simulação obtidos nas Figura 50 e Figura 51 mostram a variação na CGE como uma função da entalpia do vapor introduzido para vários valores de SB considerando gaseificação com ar e oxigênio. As maiores eficiências são encontradas próximas de SB = 1,0 e valores mais elevados de eficiência, obviamente, são alcançados através da gaseificação com oxigênio e vapor superaquecido na condição máxima.

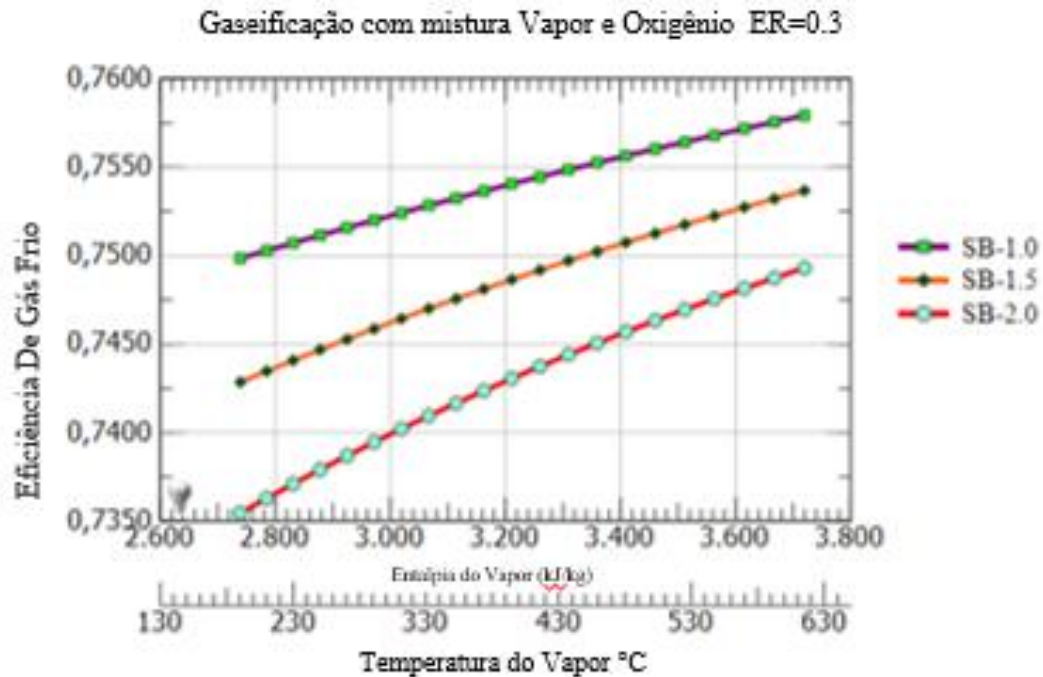


Figura 50 - influência da entalpia do vapor na CGE para gaseificação com ar e vários SB.

Neste contexto, o resultado das simulações executadas mostram que a escolha de uma proporção SB apropriada torna-se essencial para se obter um melhor desempenho do gaseificador e do aproveitamento da energia, corroborado por Wei et al. (2007). De modo similar, a escolha da temperatura do vapor superaquecido também contribui significativamente para o desempenho energético do gaseificador. Um aumento na entalpia do vapor pode levar a um aumento na eficiência do gaseificador como mostrado na Figura 51.

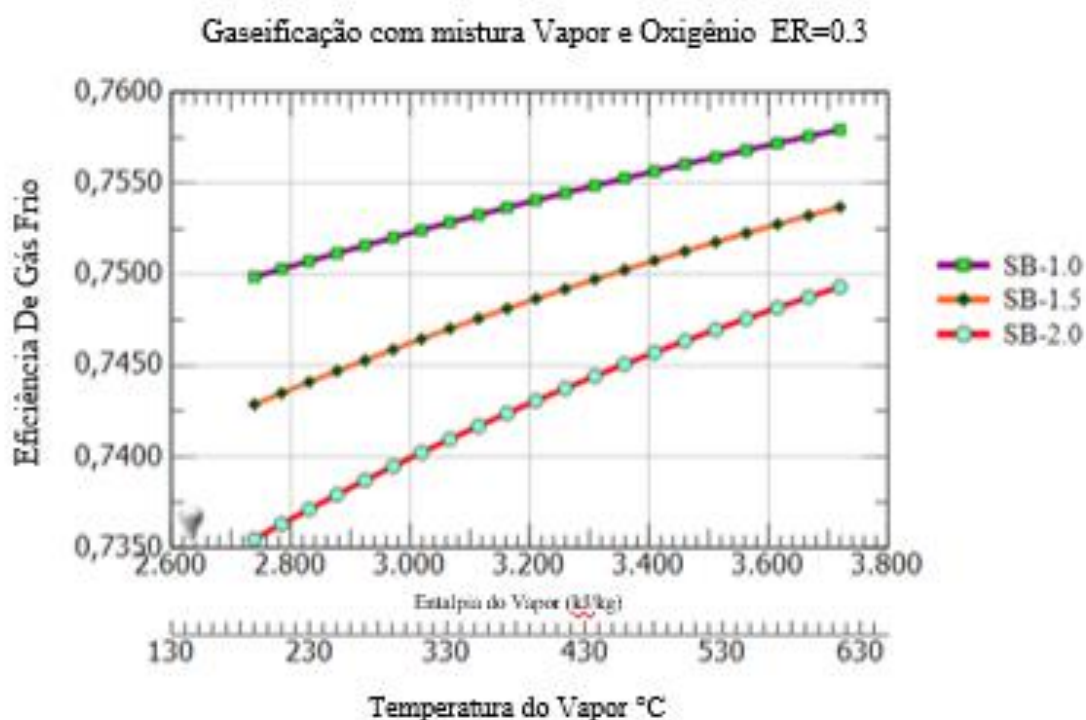


Figura 51 - influência da entalpia do vapor na CGE para gaseificação com oxigênio e vários SB.

Como resultado, o efeito combinado da introdução de uma mistura de vapor superaquecido e oxigênio resultada em um aumento na eficiência da gaseificação o que pode representar uma parte considerável do custo de operação de um sistema de gaseificação de biomassa. No entanto, uma análise econômica detalhada é recomendada, envolvendo as características de operação da planta de gaseificação e considerando os custos de disponibilidade de introdução de vapor e oxigênio.

A simulação efetuada conforme Figura 52 mostra a variação de CGE como uma função de valores diferentes para SB vapor temperaturas introduzidas a ar e oxigênio vapor misturas para várias temperaturas do vapor introduzido nas entalpias correspondentes em conformidade com os resultados obtidos no trabalho de (GÓMEZ-BAREA et al., 2013).

A simulação efetuada conforme Figura 52 mostra a variação de CGE como uma função de SB para várias temperaturas de vapor superaquecido injetado de acordo para as entalpias correspondentes considerando gaseificação com ar e oxigênio.

Desta forma, através das simulações efetuadas, diferentemente do que se encontra na literatura onde vários autores apresentam apenas um valor ótimo de SB para gaseificação com vapor, pode-se concluir que os valores ótimos de SB ótimos devem ser determinadas para cada caso, dependendo da composição da mistura.

Os valores mais elevados para gaseificação com oxigênio apresentam-se na faixa de SB entre 0 e 0,50.

Enquanto que para a gaseificação com ar os valores ótimos de SB são encontrados entre 0,50 e 1,0 em consonância com os resultados de (HERNÁNDEZ et al., 2012) e (CHENG; THOW; WANG, 2016).

Neste contexto, pode-se concluir que o ponto ótimo de SB para a melhor eficiência depende da mistura de agentes gaseificantes utilizada, sendo que este fato se apresenta como novidade através dos resultados obtidos com as simulações efetuadas conforme modelo desenvolvido neste trabalho.

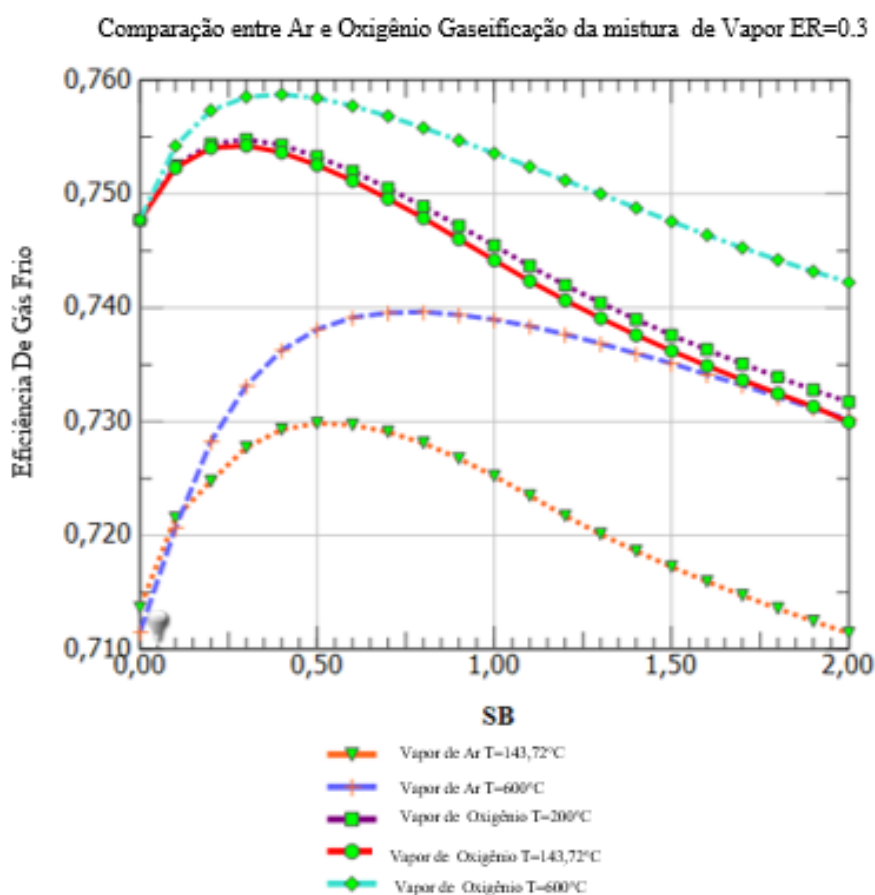


Figura 52 - Eficiência de gás frio em várias SB durante diferente temperatura do vapor para o ar e oxigênio gaseificação

3.8.5 Resultados do efeito do vapor superaquecido e das razões vapor biomassa SB nas razões H_2 / CO

Os resultados obtidos na simulação conforme Figura 53 até a Figura 56 se mostram importantes em relação à qualidade do gás gerado, considerando a entalpia do vapor nas misturas, sendo o principal fator para a geração de gás adequado para a produção de combustíveis líquidos e aplicações em bio-refinarias .

As variações resultantes para ER e SB são apresentadas, e mostram que os valores máximos obtidos para gaseificação com oxigênio e ar. Esta condição pode ser controlada através das composições das misturas conforme a entalpia do vapor a ser inoculado, servindo como parâmetros para uma determinada operação, dependendo da composição ideal do gás a ser produzido, através do controle das vazões de ar, oxigênio e vapor superaquecido como fluídos de gaseificação.

Estes parâmetros podem ser pré-ajustados por meio de controle eletrônico PLC e IHM. A tendência mostra sempre a diminuição dos valores de H_2 / CO com o aumento da entalpia do vapor. (REVIEW OF TECHNOLOGIES FOR GASIFICATION OF BIOMASS AND WASTES FINAL REPORT, 2009)

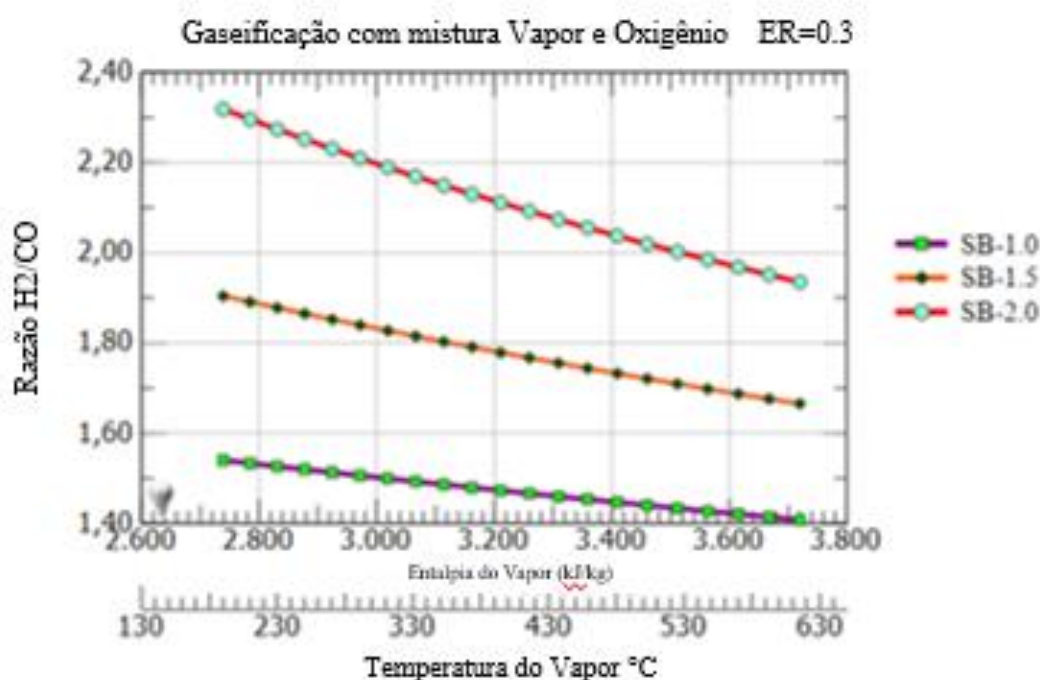


Figura 53 - Influência entalpia do vapor na razão H_2 / CO para gaseificação com oxigênio e para diversos SB

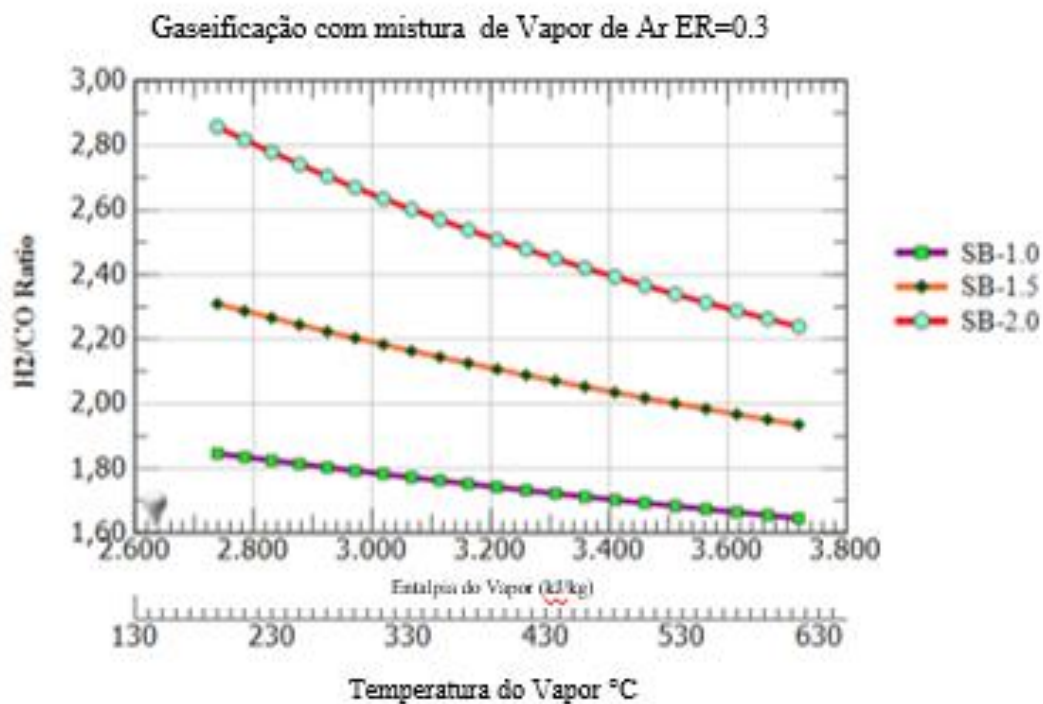


Figura54 - Influência entalpia do vapor na razão H₂ / CO para gaseificação com ar e para diversos SB

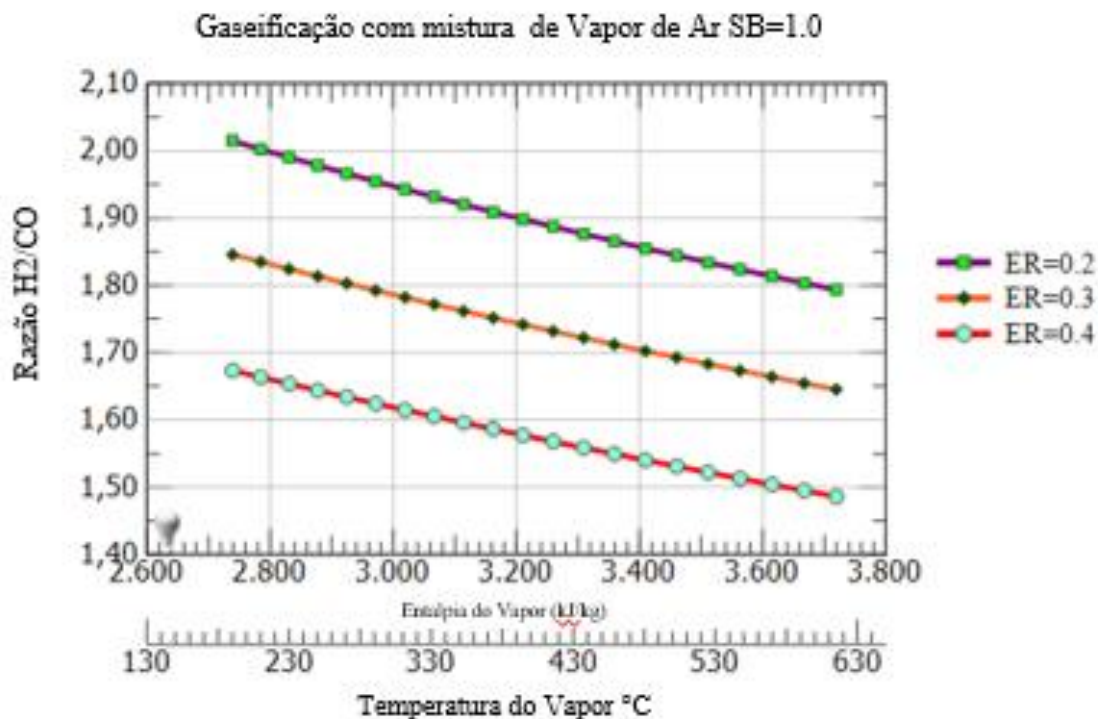


Figura55 - Influência da entalpia do vapor na razão H₂ / CO para gaseificação ar com vários ER

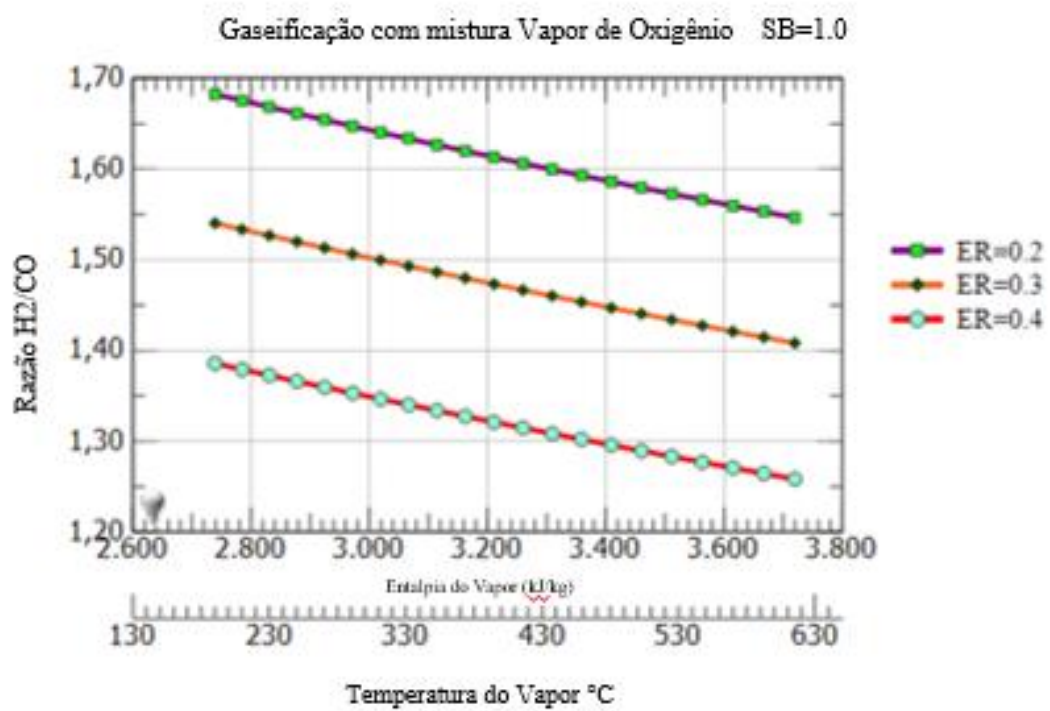


Figura 56 - Influência da entalpia do vapor na razão H₂ / CO para gaseificação oxigênio com vários ER

Capítulo 4

4.1 METODOLOGIA DE PROJETO DE GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Foi desenvolvida uma metodologia de projeto de gaseificador de leito fluidizado borbulhante para aproveitamento da biomassa por meio do processo de gaseificação.

O aproveitamento energético da biomassa e a geração de produtos de maior valor agregado podem ser obtidos a partir do gás produzido.

Gaseificadores de leito fluidizado possuem a vantagem de operar em temperaturas mais controladas onde ocorrem a maioria das reações na região do leito com a vantagem de maiores valores de eficiência a frio e elevada taxa de reações. Estudos de hidrodinâmica e termodinâmica são fundamentais para a obtenção de uma geometria adequada.

Este trabalho apresenta uma metodologia e sua aplicação no projeto de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante construído e instalado na Universidade Federal de Itajubá, utilizando-se bagaço de cana de açúcar.

Para a Análise Termodinâmica, foi utilizado o Modelo de Equilíbrio Termodinâmico desenvolvido conforme (Nascimento, F.R.M. et al., 2015) para a análise do processo de gaseificação. A análise hidrodinâmica permite inferir as condições de fluidização do leito e permitem a obtenção das dimensões necessárias para a potência térmica desejada.

Neste projeto, foi previsto como parâmetros iniciais para a operação com vazão mássica de bagaço de cana-de-açúcar de 10 kg/h (base seca), ER de 0,3 e S/B de 0,6. Nestas condições, obteve-se um diâmetro de 320 mm e 360 mm de altura com relação à região do leito; para a região do freeboard, foi introduzido uma região cônica que resultou em 271 mm de altura em ângulo de abertura de 5°. Para a região cilíndrica 360 mm de diâmetro e 1538mm de altura, resultando em uma altura total de 2170 mm conforme trabalhos realizados em co-autoria com (HENRIQUE BORTONE NEVES, 2019).

Conforme (ANDRADE, 2007), o estudo da hidrodinâmica do leito é necessário para o dimensionamento dos reatores de leito fluidizado, pois desse estudo são obtidos parâmetros que influenciam diretamente no funcionamento e desempenho do reator como, por exemplo, a velocidade superficial.

Pode se perceber a importância da obtenção de valores obtidos nos experimentos e assim confrontá-los com valores teóricos, possibilitando o levantamento de valores mais adequados, indicando assim, parâmetros mais indicados para a construção de plantas piloto e industriais.

4.2 METODOLOGIA UTILIZADA E VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Durante a fase de projeto do gaseificador, a influência da quantidade de biomassa na sua geometria está na relação com a vazão volumétrica do gás produzido e do agente de gaseificação; estas vazões possuem influência direta no diâmetro do leito (D_b).

Com relação à influência da biomassa na hidrodinâmica do leito, caracterizando uma mistura binária de material do leito e biomassa, não foi considerada. Estudos envolvendo estas misturas podem não convergir em um resultado conclusivo, como por exemplo, a respeito da correlação que descreva a velocidade mínima de fluidização (Vasconcelos, Silva, Linhas, Pereira, & Pires, 2016).

De forma geral, o projeto do reator foi baseado na análise de duas regiões: o leito, de forma que as dimensões sejam capazes de abrigar o leito estático e o leito expandido na fase de operação, bem como a região do *freeboard*, de forma que a altura do reator nesta região impeça que partículas de carbono não convertidas sejam arrastadas juntamente com o gás produzido.

Todo o processo de dimensionamento do GLFB, bem como o do sistema de limpeza do gás realizado por um ciclone e da placa de distribuição, é descrito neste capítulo. A Figura 57 mostra o fluxograma que apresenta uma visão geral sobre as etapas do processo detalhado na dissertação de mestrado de (HENRIQUE BORTONE NEVES, 2019).

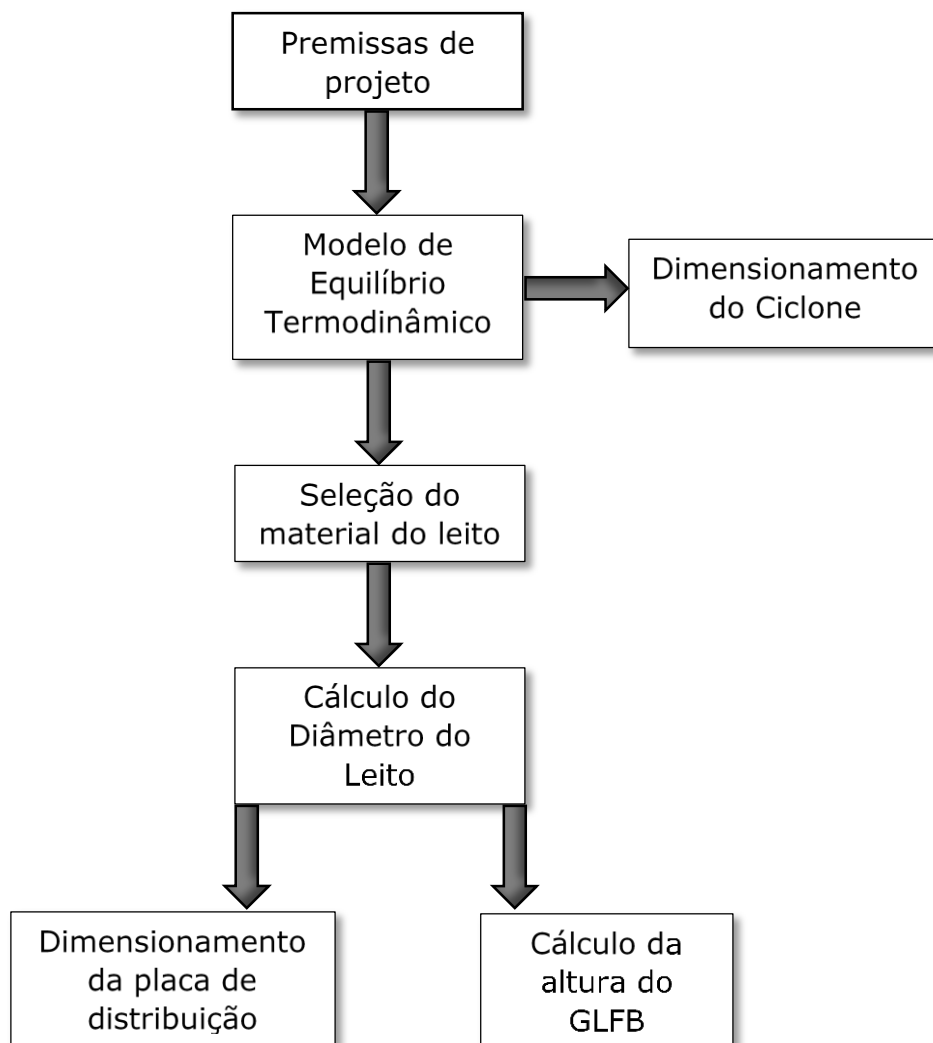


Figura 57 - Fluxograma das etapas de projeto do GLFB adaptado de (HENRIQUE BORTONE NEVES, 2019)

A velocidade mínima de fluidização foi calculada de acordo com diversos estudos, conforme apresentado na Tabela 12. Entretanto, foi definido para o projeto o uso do resultado segundo o modelo proposto por (Kunii & Levenspiel, 1991) – o mais comum encontrado na literatura e baseado no modelo proposto por (Ergun, 1952).

4.2.1 Velocidade mínima de fluidização

A velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) é o parâmetro mais importante na caracterização da hidrodinâmica do leito a ser fluidizado e possui grande influência no projeto do gaseificador.

Por definição, U_{mf} é a velocidade do agente de gaseificação que faz com que a perda de carga do fluido ao atravessar a região do leito seja igual a pressão devida ao peso aparente deste leito.

Esta condição se dá devido ao agente de gaseificação atingir uma velocidade em que a força de arrasto exercida pelo fluido se iguala à força gravitacional sob as partículas do leito (força líquida entre a força peso e o empuxo), mantendo-as suspensas e fazendo com que o leito estático tenha um comportamento similar a um fluido.

Uma forma bastante utilizada para o cálculo de U_{mf} é baseada no trabalho realizado por (Ergun, 1952), conforme equação 4.1; nele foram realizados 640 experimentos envolvendo variadas partículas esféricas, areias, coque pulverizado e os seguintes gases: CO_2 , N_2 , CH_4 e H_2 . Esta equação descreve a perda de carga baseada na soma das perdas de energia devido a viscosidade e velocidade.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_g U_m}{D_{ef}^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{G U_m}{D_{ef}} \quad ; \quad G = \rho_g U_s \quad (4.1)$$

Onde:

ΔP – Perda de carga ou queda de pressão no leito [Pa];

L – Altura do leito [m];

ε – Porosidade do leito ou fração vazia [-];

μ_g – Viscosidade absoluta ou dinâmica do fluido [Pa. s];

D_{ef} – Diâmetro efetivo da partícula do leito [m];

U_m – Velocidade superficial do fluido na pressão média [m/s];

G – Taxa de vazão mássica do fluido [$kg/m^2 \cdot s$];

U_s – Velocidade superficial do fluido baseado na coluna vazia da seção transversal [m/s];

ρ_g – Massa específica do fluido [kg/m^3].

O diâmetro efetivo da partícula esférica do leito (D_{ef}) é definido conforme a equação 4.2 (Ergun, 1952).

$$D_{ef} = \frac{6}{S_v} \quad (4.2)$$

Com

$$S_v = \frac{S_t}{A_b L (1 - \varepsilon)} \quad (4.3)$$

Onde:

S_v – Superfície específica [m^{-1}];

S_t – área da superfície geométrica total da partícula do leito [m^2];

A_b – área da seção transversal do leito [m^2];

ε – Porosidade ou fração vazia do leito [-].

Baseado na equação 4.3, (Kunii & Levenspiel, 1991) apresentaram o cálculo da queda de pressão com duas diferenças: uma considerando $U_m = O_s$, e outra introduzindo o conceito de esfericidade para o cálculo do diâmetro efetivo, apresentado pela equação 4.5.

$$D_{ef} = \phi \cdot d_s \quad (4.5)$$

Onde:

d_s – Diâmetro da esfera com mesmo volume da partícula (sendo obtido através da relação $d_s = (6V_p/\pi)^{1/3}$; com V_p sendo o volume da partícula).

A esfericidade (ϕ) é definida de acordo com a equação 4.6:

$$\phi = \left(\frac{\text{área da superfície da esfera}}{\text{área da superfície da partícula}} \right)_{\text{mesmo volume}} \quad (4.6)$$

Para partículas irregulares de forma isotrópica é válida a aproximação da equação 4.5 para a equação 4.7 (Kunii & Levenspiel, 1991). Ou seja:

$$D_{ef} = \phi \cdot d_s \cong \phi \cdot d_{pa} \quad (4.7)$$

Onde:

d_{pa} – Diâmetro da partícula do leito.

Uma aproximação adequada para representar o diâmetro das partículas do leito é utilizar o diâmetro médio destas partículas, o qual pode ser obtido a partir da equação 4.8, conhecido como Diâmetro Médio de Sauter. Os dados desta equação são geralmente obtidos através do processo de peneiração (Basu, Combustion and Gasification in Fluidized Bed, 2006).

$$d_p = \frac{1}{\sum_1^n \frac{x_i}{d_i}} \quad (4.8)$$

Onde:

d_p – Diâmetro médio das partículas do leito [m];

x_i – Fração de massa das amostras coletadas entre duas peneiras [-];

d_i – Média aritmética da abertura de duas peneiras adjacentes [m].

Para partículas não esféricas, considerando a mesma esfericidade para todas as partículas, o diâmetro efetivo (D_{ef}) pode ser dado por $\emptyset \cdot d_p$. Como não é simples de se obter o parâmetro esfericidade, pode-se encontrar na literatura valores aproximados para o conjunto de partículas a serem utilizadas.

Finalmente, a perda de carga segundo (Kunii & Levenspiel, 1991) está apresentada na equação 4.9. Para altas porosidades do leito ($0,6 < \varepsilon < 0,98$), a perda de carga pode ser bem maior que o previsto por esta equação.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_g U_s}{(\emptyset d_p)^2} + 1,75 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g U_s^2}{\emptyset d_p} \quad (4.9)$$

Apesar do parâmetro da porosidade ser aparentemente fácil de mensurar, uma vez que isto se torna possível a partir de um sensor de pressão, da massa do material contido no leito e da altura do leito, nem sempre é trivial de se obter na prática.

Desta forma, existem relações empíricas que fornecem uma boa aproximação, como é o caso da equação 4.10 para a porosidade do leito na condição de mínima fluidização, segundo (Broadhurst & Becker, 1975). Valores típicos deste parâmetro são de aproximadamente 0,5.

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \emptyset^{-0,72} \left(\frac{\mu_g^2}{\rho_g g (\rho_p - \rho_g) d_p^3} \right)^{0,029} \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} \right)^{0,021} \quad (4.10)$$

Onde:

ε_{mf} – Porosidade na condição de mínima fluidização [-];

ρ_p – Massa específica das partículas do leito [kg/m³].

Outra forma muito utilizada para a determinação da porosidade na mesma condição é a relação proposta por (Wen & Yu, 1966), conforme equações 4.11 e 4.12.

Vale destacar que, para um material no leito que possui partículas com ampla variação de diâmetros, tais equações não são válidas (tanto a equação 4.10, quanto a 4.11 e 4.12). Isto pois as partículas pequenas irão preencher espaços entre partículas de tamanhos maiores.

$$\varepsilon_{mf} = \left(\frac{0,071}{\phi} \right)^{1/3} ; Re_{mf} < 20 \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_{mf}^3 = \frac{0,091(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi^2} ; Re_{mf} > 20 \quad (4.12)$$

Onde:

Re_{mf} – Número de Reynolds na condição de mínima fluidização [-].

Através da definição de U_{mf} , outra forma de apresentar a perda de carga é através da equação 4.13 – quando a força gravitacional líquida (F_g) se iguala à força de arraste do fluido (F_d). Portanto, tem-se:

$$\vec{F}_g + \vec{F}_d = 0 \quad (4.13)$$

Multiplicando-se ambos os membros da equação pela área da seção transversal do leito (A_b):

$$A_b \vec{F}_g = -A_b \vec{F}_d \quad (4.14)$$

$$\Delta P_d = (1 - \varepsilon)\rho_p gL - (1 - \varepsilon)\rho_g gL \quad (4.15)$$

$$\Delta P_d = (1 - \varepsilon)(\rho_p - \rho_g)gL \quad (4.16)$$

Para a condição de mínima fluidização, que corresponde à velocidade superficial do fluido U_{mf} , porosidade do leito ε_{mf} , e para um diâmetro médio das partículas d_p e esfericidade ϕ , substituindo-se (4.16) em (4.9) – uma vez que $\Delta P_d = f(\varepsilon, \phi, d_p, U)$, tem-se:

$$(\rho_p - \rho_g)g = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\mu U_{mf}}{(\phi d_p)^2} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\rho_g U_{mf}^2}{\phi d_p} \quad (4.17)$$

Multiplicando-se os dois lados da igualdade por $\left(\frac{\rho_g d_p^3}{\mu_g^2}\right)$, resulta na equação 18:

$$\frac{\rho_g d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi^2 \varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{d_p^3 \rho_g U_{mf}}{\mu_g} + \frac{1,75}{\phi \varepsilon_{mf}^3} \cdot \left(\frac{d_p^3 \rho_g U_{mf}}{\mu_g} \right)^2 \quad (4.18)$$

Para partículas muito pequenas, em que o regime de escoamento apresentará o número de Reynolds menor do que 20, a perda de energia devido ao termo dependente da viscosidade é dominante sobre o termo da perda de energia cinética, podendo U_{mf} ser aproximado conforme equação 4.19.

Para partículas muito grandes, em que o regime de escoamento apresentará número de Reynolds maior do que 1000, o termo da perda de energia cinética prevalece e U_{mf} pode ser obtido conforme equação 4.20.

Para escoamentos com o número de Reynolds intermediário, entre os valores mencionados anteriormente, U_{mf} deve ser obtido a partir da equação 18.

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho_g)}{150 \mu_g} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2}{(1 - \varepsilon_{mf})} ; Re_{mf} < 20 \quad (4.19)$$

$$U_{mf} = \sqrt{\frac{d_p g (\rho_p - \rho_g)}{1,75 \rho_g} \varepsilon_{mf}^3 \phi} ; Re_{mf} > 1000 \quad (4.20)$$

Para se determinar U_{mf} de outra maneira, define-se um termo denominado número de Arquimedes (Ar), citado por alguns autores também como número de Galileo (Ga), de acordo com a equação 4.21.

$$Ar = \frac{\rho_g d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (4.21)$$

Outra definição necessária é o número de Reynolds, definido conforme a equação 4.22.

$$Re = \frac{d_p \rho_g U}{\mu_g} \quad (4.22)$$

Onde:

U – Velocidade do fluido [m/s].

Assim, a equação 12 pode ser reescrita de acordo com a equação 23.

$$Ar = \frac{1,75}{\phi \varepsilon_{mf}^3} Re_{mf}^2 + 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi^2 \varepsilon_{mf}^3} Re_{mf} \quad (4.23)$$

Onde:

Re_{mf} – Número de Reynolds na condição de mínima fluidização ($U = U_{mf}$) [-].

Adotando: $K_1 = \frac{1,75}{\phi \varepsilon_{mf}^3}$ e $K_2 = 150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\phi^2 \varepsilon_{mf}^3}$

A equação 4.23 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$K_1 Re_{mf}^2 + K_2 Re_{mf} - Ar = 0 \quad (4.24)$$

Resolvendo-se a equação de segundo grau para Re_{mf} , tem-se:

$$Re_{mf} = -\frac{K_2}{2K_1} + \sqrt{\left(\left[\frac{K_2}{2K_1}\right]^2 + \frac{Ar}{K_1}\right)} \quad (4.25)$$

Finalmente, pode-se determinar U_{mf} a partir da equação 25 de acordo com a equação 4.26.

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu_g}{d_p \rho_g} \quad (4.26)$$

(Wen & Yu, 1966) foram os pioneiros a notar que K_1 e K_2 permaneciam aproximadamente constantes para diferentes tipos de partículas sob diferentes condições (Reynolds entre 0,001 a 4000) e suas previsões apresentam para $U_{mf} \pm 34\%$ de desvio padrão.

Dado este último método de cálculo apresentado para obter U_{mf} , diferentes valores para as constantes foram apresentados, dependendo das partículas utilizadas em cada estudo.

Tabela 10– Valores das constantes K_1 e K_2 em diferentes estudos.

$K_2/2K_1$	$1/K_1$	Referência
33,7	0,0408	(Wen & Yu, 1966) ^a
28,7	0,0494	(Kunii & Levenspiel, 1991) ^b
25,3	0,0571	(Kunii & Levenspiel, 1991) ^c
25,3	0,0651	(Kunii & Levenspiel, 1991)
27,2	0,0408	(Kunii & Levenspiel, 1991)

^a 284 dados da literatura; ^b Carvão, *char* (até 64 bar); ^c Dolomita em alta temperatura e pressão

Além dos métodos para cálculo de U_{mf} citados anteriormente, na Tabela 11 estão apresentadas formas alternativas.

Tabela 11 - Diferentes formas de cálculo de U_{mf} .

Referência	Forma de cálculo
(Carman, 1937)	$U_{mf} = \frac{(\phi d_p)^2}{180} \frac{g(\rho_p - \rho_g)}{\mu_g} \left(\frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \right) \quad (4.27)$
(Doichev & Akhmakov, 1979)	$U_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g d_p} (1,08 \cdot 10^{-3} Ar^{0,947}) \quad (4.28)$
(Yates & Lettieri, 2016)	$U_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g d_p} \cdot \left(\frac{Ar}{1400 + 5,2\sqrt{Ar}} \right) \quad (4.29)$
(Wu & Baeyens, 1991)	$U_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g d_p} (7,33 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{\sqrt{8,24 \log_{10} Ar - 8,81}}) \quad (4.30)$

Tabela 12 – Resultados para a velocidade mínima de fluidização

Resultado – U_{mf} [m/s]	Referência da forma de cálculo
1,52	(Carman, 1937)
1,60	(Doichev & Akhmakov, 1979)
1,37	(Yates & Lettieri, 2016)
1,49	(Wu & Baeyens, 1991)
1,80	(Kunii & Levenspiel, 1991)

Resultado – U_{mf} [m/s]	Referência da forma de cálculo
1,27	(Wen & Yu, 1966)
1,83	(Kunii & Levenspiel, 1991)

4.2.2 Cálculo da expansão do leito

O estudo da expansão do leito para o dimensionamento de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante se faz necessário para ter uma previsão do local geométrico necessário para abrigar o leito expandido, quando este passar para a condição de operação acima da condição mínima de fluidização, onde existirá também a presença de bolhas.

Uma metodologia de cálculo para estimar a altura do leito expandido pode ser feita através de uma adaptação de um processo iterativo apresentado por (Fogler & Brown, 1981), conforme fluxograma apresentado na Figura 58.

As variáveis de entrada do fluxograma são: velocidade mínima de fluidização (U_{mf}), velocidade superficial (U_s), diâmetro do leito (D_b), aceleração da gravidade (g), fração do efeito esteira (f_w), massa específica da partícula do leito (ρ_p), porosidade na condição de mínima fluidização (ϵ_{mf}) e a massa do material do leito (W).

Vale destacar que para os cálculos iterativos, conforme Figura 58, as variáveis de entrada deverão estar no sistema CGS de unidades.

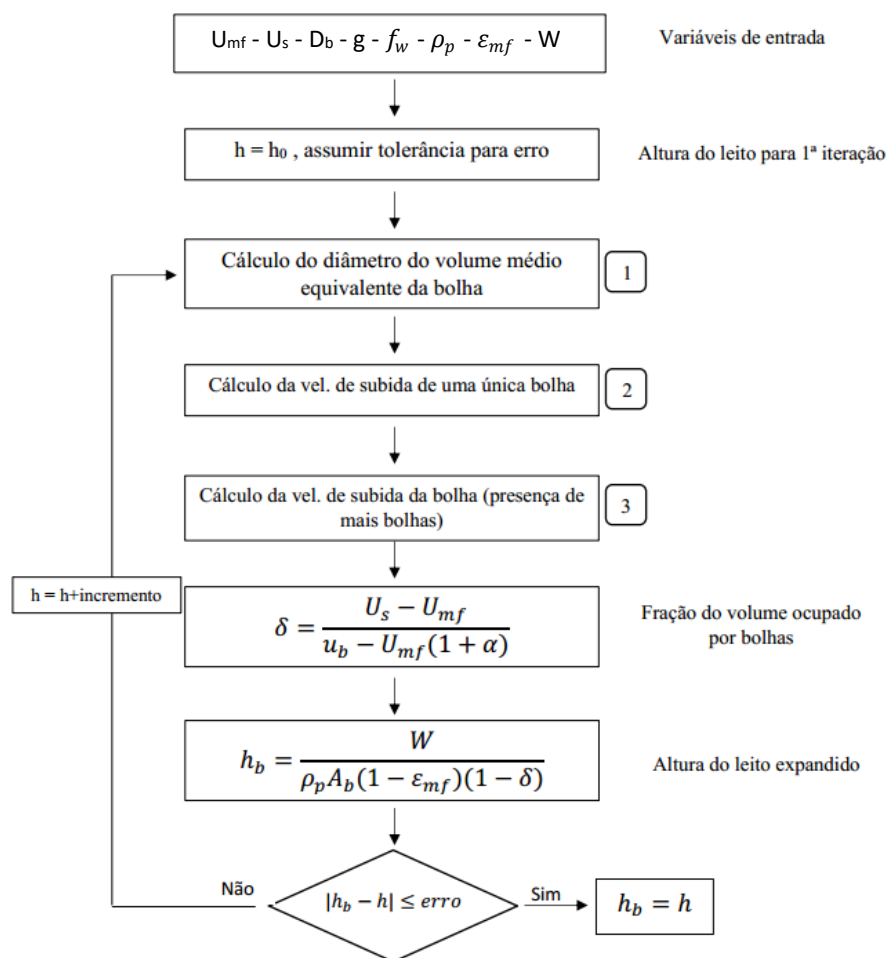


Figura 58 – Fluxograma para cálculo do leito expandido. Fonte: Adaptado de **(Fogler & Brown, 1981)**

Uma outra maneira relativamente mais simples e direta para se determinar a expansão do leito é apresentada por (Davidson & Harrison, 1963), de acordo com a relação da equação 4.32.

$$\frac{H - H_{mf}}{H_{mf}} = \frac{U_s - U_{mf}}{u_b} \quad (4.32)$$

Onde:

H – Altura do leito expandido [m];

H_{mf} – Altura do leito na condição de mínima fluidização [m];

U_s – Velocidade superficial do fluido [m/s];

U_{mf} – Velocidade de mínima fluidização [m/s];

u_b – velocidade de subida da bolha na presença de mais bolhas (assumindo um valor constante que pode ser calculado conforme fluxograma da Figura 58) [m/s].

(Feng, Li, Cheng, Yang, & Fang, 2017) também apresentaram uma maneira de estimar a altura do leito expandido através da equação 4.33.

$$\frac{H}{H_{mf}} = \frac{2,58(U_s - U_{mf})^{0,2014} U_{mf}^{0,154} \rho_g^{0,0846}}{d_p^{0,1004}} \quad (4.33)$$

Onde:

H – Altura do leito expandido [cm];

H_{mf} – Altura do leito na condição de mínima fluidização [cm];

U_s – Velocidade superficial do agente de gaseificação [m/s];

U_{mf} – Velocidade mínima de fluidização [m/s];

ρ_g – Massa específica do agente de gaseificação [kg/m³];

d_p – Diâmetro médio das partículas do leito [mm].

O resultado obtido na Figura 59 mostra que o diâmetro da partícula consiste na principal variável relacionada à velocidade mínima de fluidização, sendo que quanto maiores os valores da partícula em mm, maiores serão as velocidades de fluidização a serem obtidas e conseqüentemente tem influência direta no desempenho do gaseificador determinando as alturas do leito e do leito expandido.

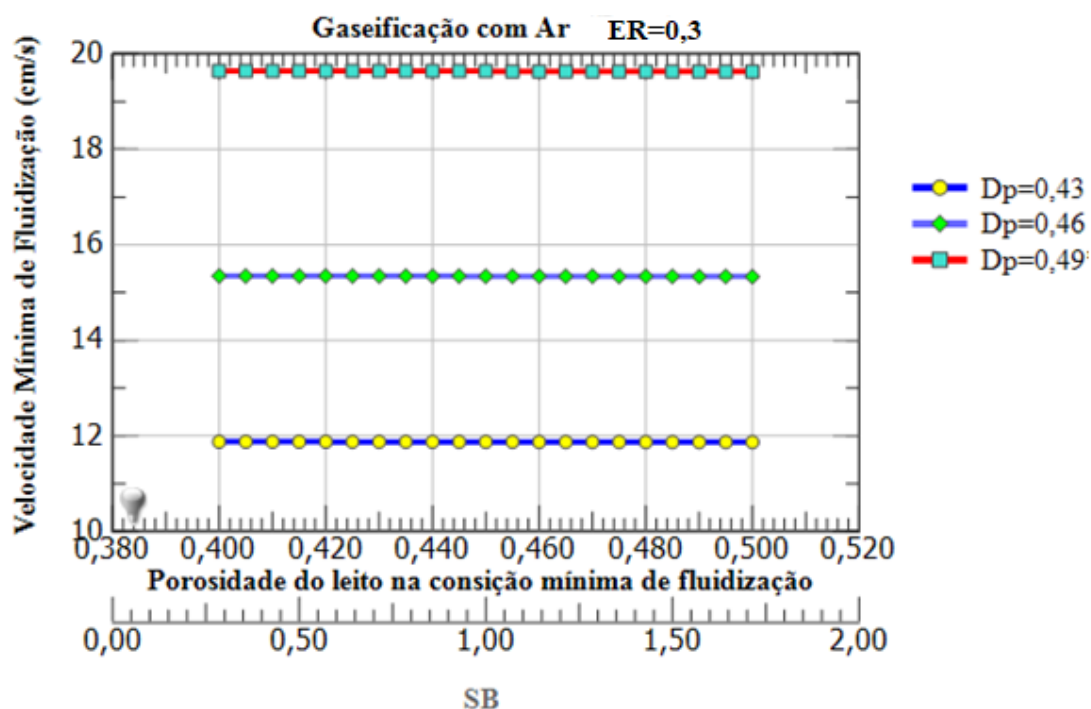


Figura 59 – Variação da velocidade mínima de fluidização conforme o diâmetro da partícula utilizada.

4.3 RESULTADOS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO AOS PARÂMETROS DE PROJETO

Os resultados mostrados na

Figura 60 demonstram a potência térmica estimada do gaseificador em função da relação vapor biomassa SB e ao mesmo tempo relacionada à entalpia do vapor introduzido. Quanto maior a quantidade de vapor introduzido, menor a potência térmica a ser gerada. Isto se deve ao fato do efeito da diluição e principalmente na queda do poder calorífico do gás gerado conforme o aumento de SB. Um ligeiro aumento na potência é observado à medida que a entalpia do vapor é acrescida.

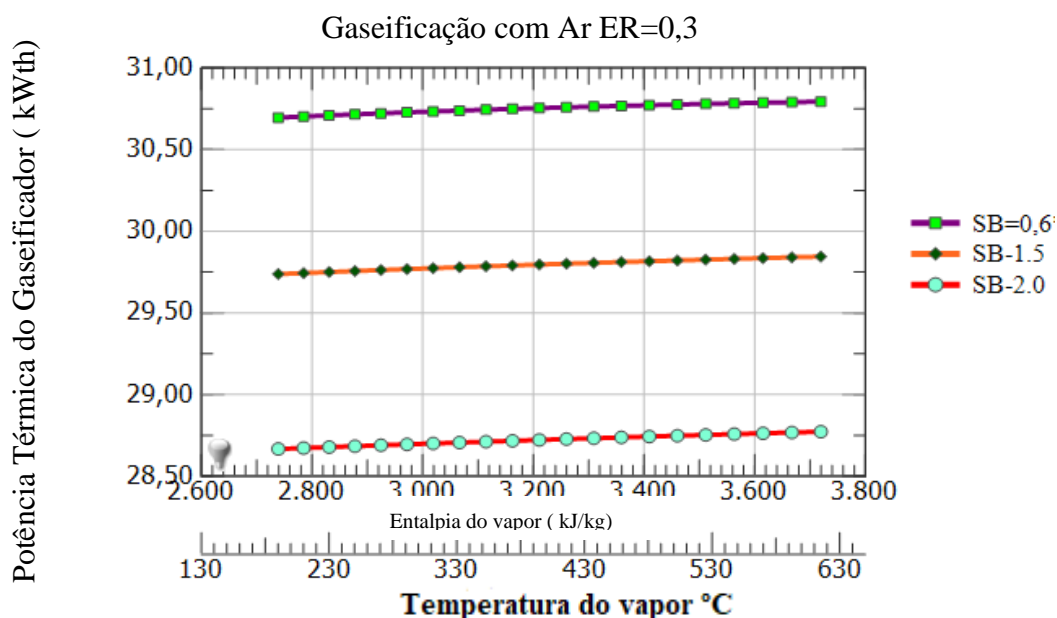


Figura 60 – Variação de potência térmica em função da entalpia da entalpia do vapor introduzido. entregue pelo gaseificador conforme relação SB e a influência

Os resultados obtidos na simulação conforme Figura 61 mostram a queda na potência térmica entregue pelo reator para valores diferentes de ER. Quanto maior o valor de ER, menor o PCI do gás produzido e consequentemente menor a potência térmica que é proporcional ao poder calorífico do gás. Conforme apresentado por (ZAINAL et al., 2001).

O efeito da entalpia do vapor introduzido tem efeito secundário considerando o valor de ER, sendo que a razão de equivalência é predominante no que concerne à potência gerada pelo gaseificador.

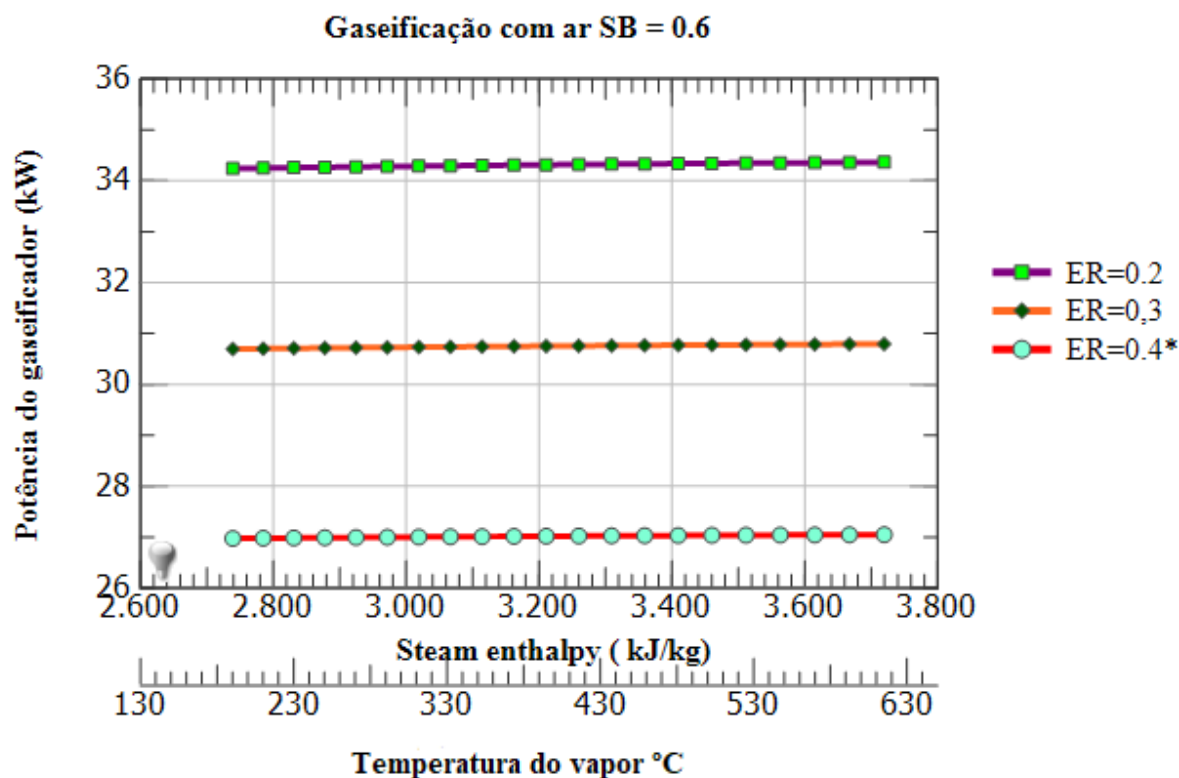


Figura 61- Variação da potência do gaseificador conforme variação de ER e da entalpia do vapor introduzido.

Os resultados da simulação conforme Figura 62 mostra o aumento da potência em função da variação de SB combinado com vários ER para gaseificação com ar. Existe uma predominância de ER na potência gerada, visto que os maiores poderes caloríficos ocorrem para ER menores conforme mostrado por (Nascimento et al., 2015).

Isto acontece devido ao fato de que valores menores de ER implicam em maior formação de hidrogênio e CO.

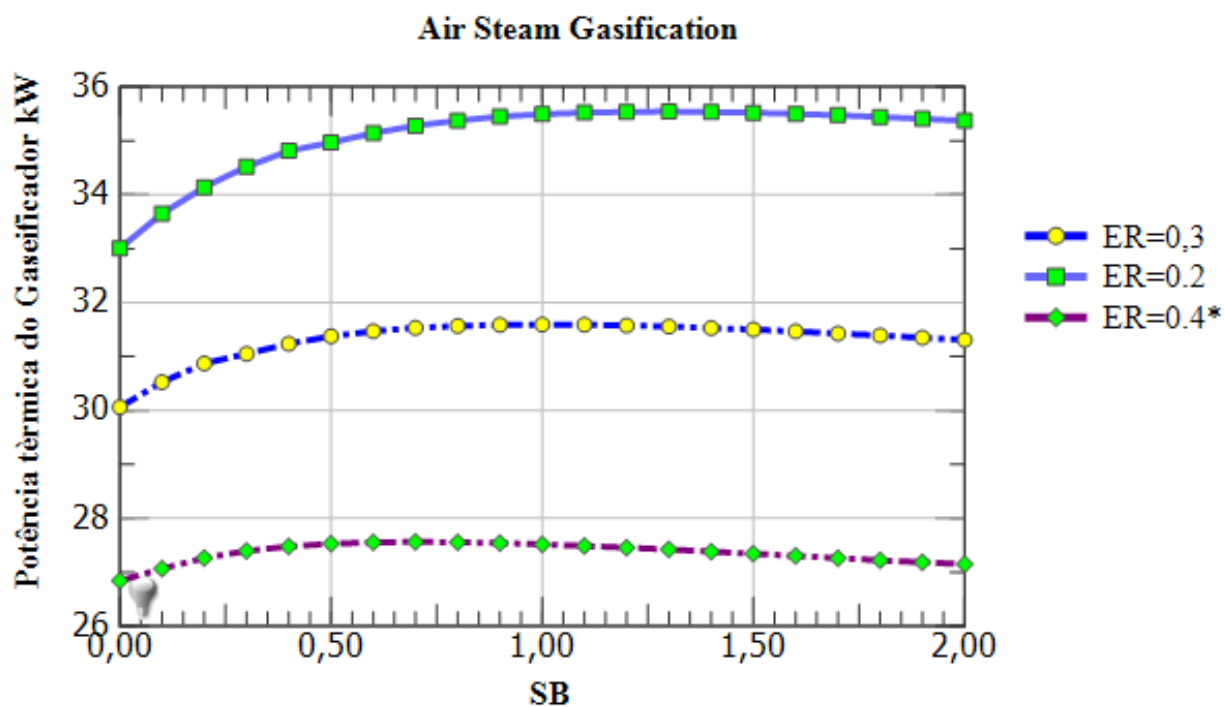


Figura 62 – Potência térmica gerada para vários ER em função da razão vapor biomassa SB

O mesmo resultado obtido ocorre para o caso de gaseificação, Figura 63 com oxigênio, onde a melhor faixa se encontra próxima de $ER=0,3$ e para valores de SB próximos à 0,50 conforme a curva para $ER=0,3$, em concordância com os resultados reportados por (MARTÍNEZ et al., 2011) onde indica ER ótimo para gaseificação entre 0,3 e 0,35 .

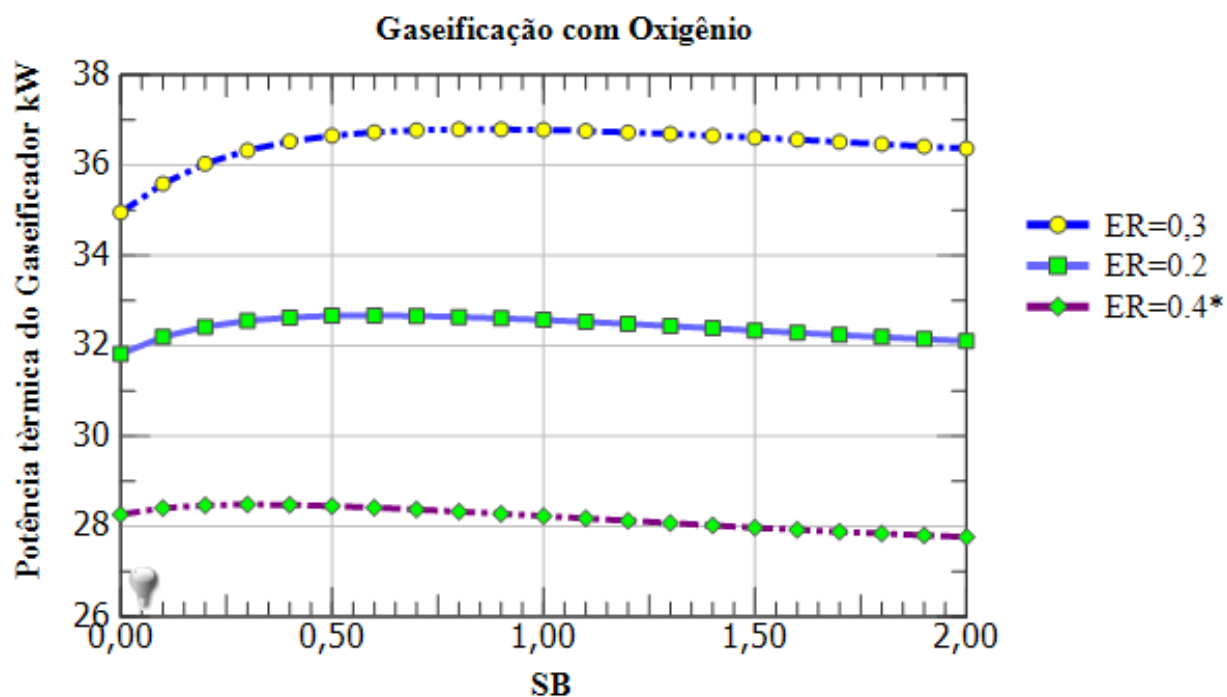


Figura 63 – Variação da potência térmica entregue pelo gaseificador para vários ER no caso de gaseificação com oxigênio.

4.4. PROJETO EXECUTIVO E RESUMO DOS RESULTADOS DO PROJETO DO GLFB

Na Tabela 13 é apresentado um resumo das especificações da condição nominal de operação do GLFB projetado e suas respectivas dimensões.

Tabela 13– Tabela resumo da condição nominal de operação e dimensões do GLFB

Condição Nominal de Operação	
Biomassa utilizada	Bagaço de cana-de-açúcar
Vazão de biomassa [kg/h] _{seca}	10
Potência Térmica estimada [kW _t]	31,61
Razão de Equivalência	0,30
Pressão [atm]	1
Temperatura [°C]	825,46
Relação S/B	0,6
Vazão vol. de ar (ag. de gaseificação) [Nm ³ /h]	11,48
Vazão vol. de vapor (ag. de gaseificação) [Nm ³ /h]	7,46
Vazão do gás produzido [Nm ³ /h] _{úmido}	37,43
Material do Leito: Areia (sílica)	
Densidade das partículas [kg/m ³]	2.660
Densidade aparente [kg/m ³]	1.500
Diâmetro médio das partículas [mm]	0,6
Esfericidade média [-]	0,75

A Tabela 14 mostra o resumo das dimensões do gaseificador obtido conforme a metodologia apresentada.

Tabela 14 - Resumo da condição nominal de operação e dimensões do GLFB

Altura do Leito estático [m]	0,20
Dimensões do GLFB	
Diâmetro do Leito [m]	0,32
Altura geométrica do Leito [m]	0,36
Altura da Seção Cônica [m]	0,27
Ângulo da Seção Cônica [°]	5
Altura da Seção Cilíndrica [m]	1,54
Diâmetro da Seção Cilíndrica [m]	0,36
Altura total do Gaseificador [m]	2,17

A seguir apresenta-se na

Figura 64 o desenho final de conjunto do gaseificador a ser construído conforme os cálculos apresentados e análises efetuadas referentes ao seu desempenho, bem como uma foto do gaseificador construído na Figura 65.

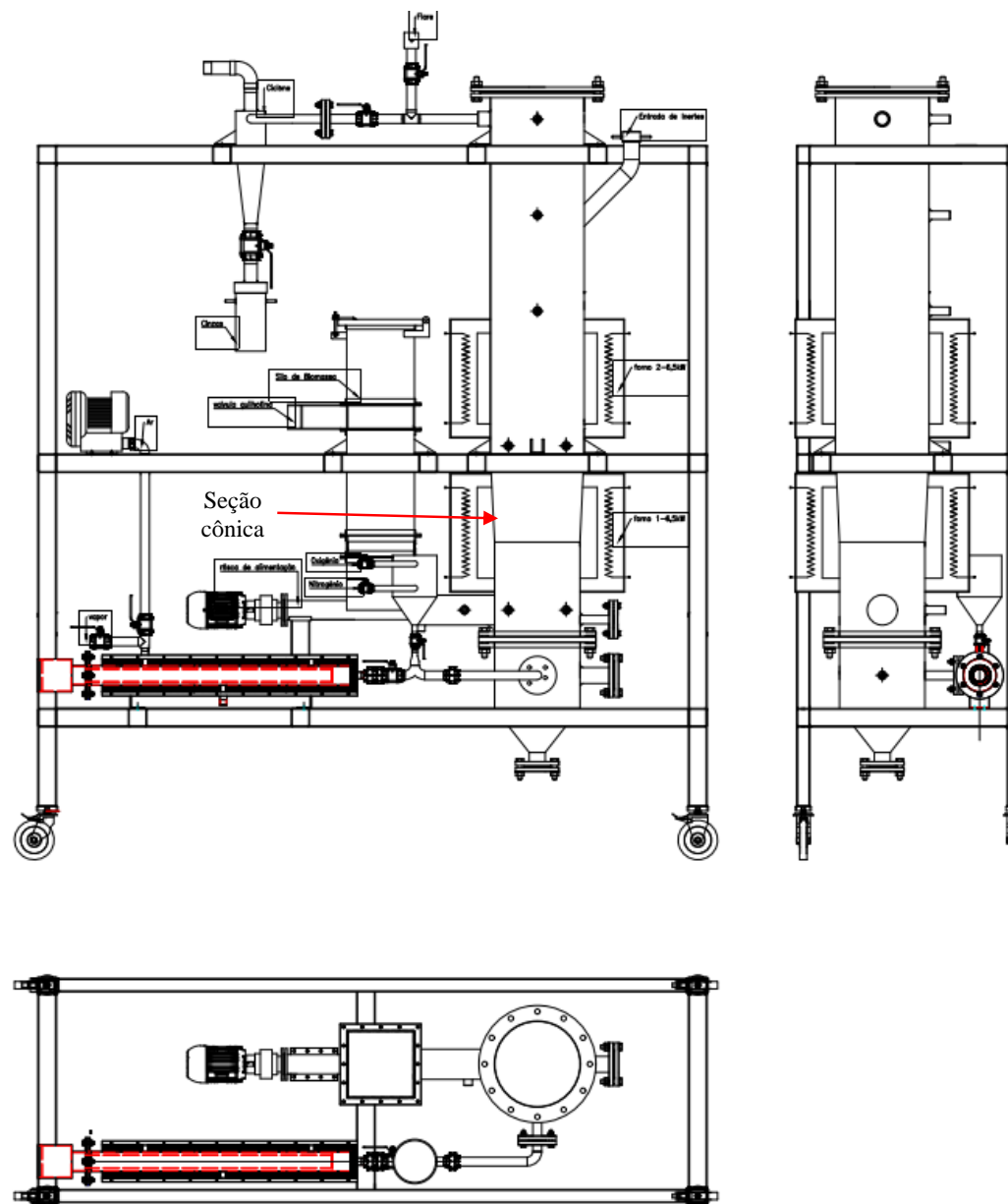


Figura 64 - Desenho de Conjunto do Gaseificador Projetado e Construído



Figura 65 – GLFB projetado e construído utilizando modelo de equilíbrio químico desenvolvido em fase de montagem

4.5 MONTAGEM DO GASEIFICADOR

Após a etapa de projeto executivo e especificação de todos os medidores de vazão, medidores de temperatura, controladores, acessórios, realização de projeto de automação e integração dos mesmos via CLP e interface IIHM, iniciou-se o processo de montagem.

Foram definidos através de programa desenvolvido descrito no capítulo 3 a escolha e definição dos parâmetros de entrada do gaseificador, da biomassa, composição elementar, umidade e teor de cinzas, granulação e material do leito, bem como as curvas de vazões necessárias para a fluidização do leito borbulhante, bem como as faixas de temperatura, ER, SB e OP.

Neste contexto foram fornecidas as variáveis de saída para a configuração do CLP e integração dos equipamentos para os dados de saída necessários a fim de obter os resultados esperados conforme simulações efetuadas cujos principais resultados são descritos no Capítulo 3. Assim os dados de saída serão coletados via interface IHM e exportados para uma planilha em software Excel.

4.5.1 Etapas de montagem dos componentes principais do reator projetado

A seguir são mostradas as principais etapas de montagem dos componentes do gaseificador e a integração dos componentes principais do equipamento projetado e construído conforme projeto executivo mostrando a interface IHM e CLP bem como os componentes principais do gaseificador.

A biomassa é introduzida via silo com parafuso de Arquimedes refrigerado e os fluidos de gaseificação introduzidos através da placa de orifício na parte inferior, sendo as vazões controladas por válvulas proporcionais e o gás gerado limpo via ciclone para retirada de particulados e em seguida resfriado por trocador de calor para permitir a medição dos percentuais volumétricos a partir do analisador de gases adquirido para tal. Os dados são coletados automaticamente via planilha Excel.



Figura 66- Gaseificador de bancada de leito fluidizado para operação com biomassa

Para a análise da aglomeração serão feitas análises de óxidos presentes nas cinzas via equipamento Leco conforme Figura 67 afim de dar subsídios para análise dos riscos de aglomeração do leito. As Figura 74 a Figura 77 detalham os medidores de vazão de ar e vapor bem como os detalhes do trocador de calor à jusante e o analisador de gases ABB.



Figura 67 - Equipamento Leco de Análise de Fusão de cinzas



Figura 68- Medidor de vazão 2



Figura 69 - Medidor de vazão 4



Figura 70- Trocador de Calor



Figura 71-Sistema de Análise de Gases
ABB

4.5.2.1 Montagem dos principais componentes de medição

A seguir, são apresentadas as principais etapa de montagem dos componentes de medição do sistema de alimentação de vapor na jusante do superaquecedor de aquecedor que consiste em um tubo de inox envolto em fita de aquecimento Nicrotal 80/20 dimensionado para atingir temperaturas de vapor até 600°C na pressão do vapor injetado.

A comunicação entre o gerador de vapor (caldeira externa) e o superaquecedor Figura 72 é montada através de tubulações de aço inoxidável 304 de ½ polegada flangeadas. São montados a partir do orifício integral de 3 vias, ligado à válvula *manifold* e transmissor de pressão, juntamente com a válvula proporcional de controle de vazão do superaquecedor.

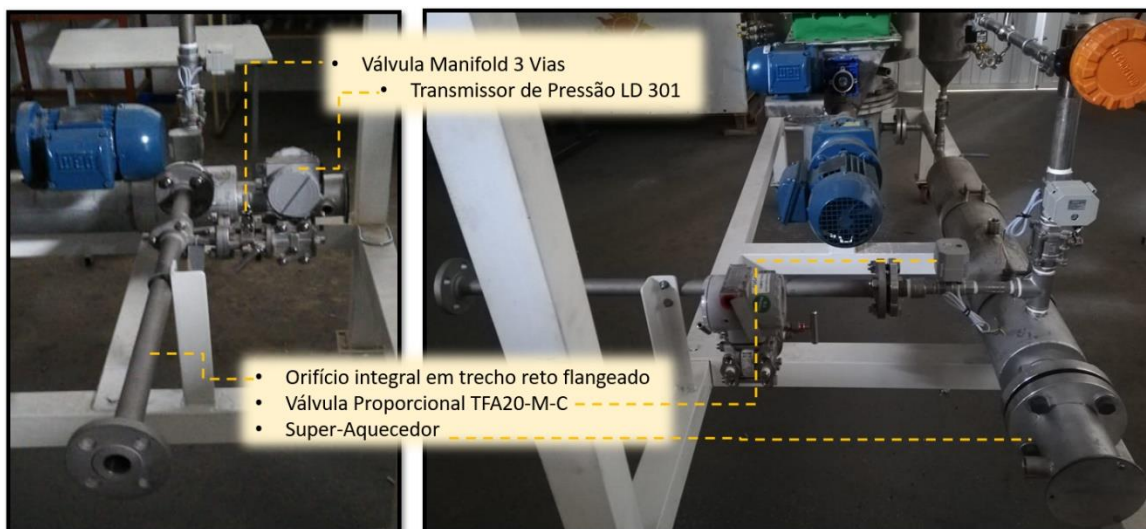


Figura 72- Montagem do superaquecedor de vapor

A Figura 73 mostra a pré-montagem do orifício integral sobre o superaquecedor mostrado à esquerda e a posterior soldagem do suporte do trecho flangeado (direita) sobre a estrutura da bancada. O suporte do trecho flangeado consiste em uma cantoneira de Aço A-36 com dos orifícios fixados com uma abraçadeira tipo U de $\frac{3}{4}$ polegada. A solda de topo foi realizada com solda AWS utilizando eletrodo E-6013.

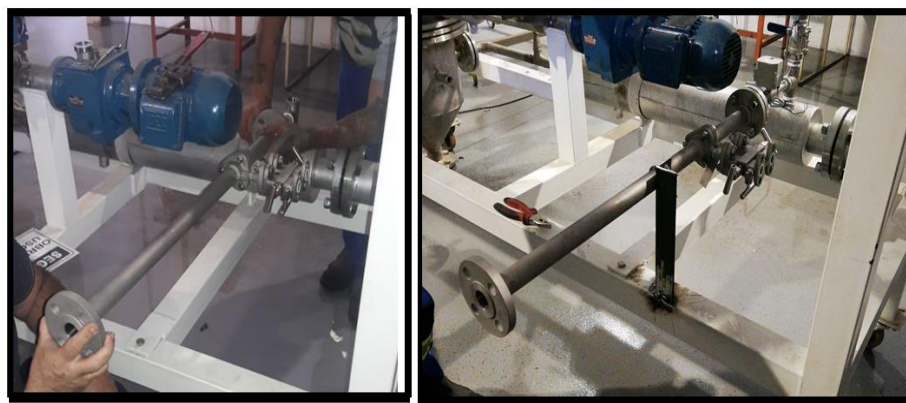


Figura 73- Pré-montagem do orifício integral sobre o superaquecedor.

4.5.2.2 Montagem dos componentes de medição do sistema de alimentação de ar jusante do superaquecedor.

A comunicação entre o soprador de ar e o superaquecedor conforme Figura 74 é realizada com tubulação rosca em aço inoxidável 304. Este subconjunto consiste do medidor de vazão, válvula proporcional e válvula manual abre e fecha.



Figura 74 -Montagem Finalizado Compressor - Superaquecedor

A Figura 75 mostra a seleção e pré-montagem dos componentes de junção e medição do sistema de alimentação de ar do gaseificador (esquerda). Após montados sobre o superaquecedor (direita) a fim de permitir a mistura de ar e vapor superaquecido. Uma vez ajustados os componentes foram necessários a construção de um suporte para permitir o alinhamento da tubulação e ajustar os comprimentos recomendados L/D para a medição de vazão.

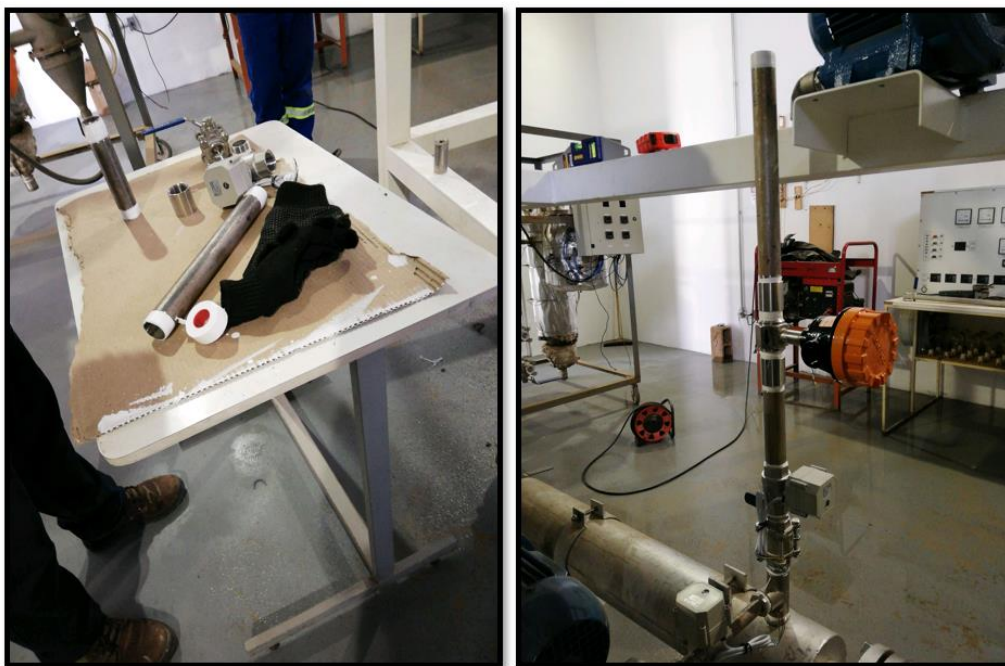


Figura 75 - Pré-montagem dos elementos da alimentação de ar

4.5.2.3 Montagem dos elementos de medição e controle para a resistência elétrica do leito fluidizado.

O leito fluidizado foi projetado com 2 fornos de aquecimento elétrico utilizando filamento KHANTAL A1 a fim de permitir a operação do equipamento em temperaturas estáveis com controle automático sendo projetado para a operação na temperatura nominal de 900°C. O controle de temperatura via aquecimento elétrico faz-se necessário, uma vez que os equipamentos de bancada não são capazes de manter as temperaturas de operação devido reações endotérmicas no interior do reator.

Para o controle da temperatura de operação das resistências foram montados dois Termopares tipo K do lado da resistência elétrica montada no lado interno da isolamento térmica de fibra cerâmica capaz de suportar temperaturas da ordem de 1300°C, além de um termopar extra montado no centro do leito fluidizado a fim de indicar a correta temperatura de gaseificação da biomassa.

A faixa máxima de temperatura indicada fica em torno de 1100°C , limite máximo de operação permitido para os filamentos do material empregado com um fator de segurança. Na região da isolamento de fibra cerâmica, foram montadas luvas de inox 304 com rosca BSP de ½ polegada, soldadas com eletrodo 308-L conforme Figura 76.

Nas luvas foram confeccionadas roscas tipo PT-100 chegando até a parede externa do gaseificador, sendo montada mais uma luva em diagonal que permite a entrada do termopar até o centro do leito expandido e da parede interna. A solda utilizada é do tipo AWS com eletrodo 308-L).



Figura 76- Entrada do termopar para medição de temperatura no forno de aquecimento.

4.5.2.4 Montagem dos componentes de controle e medição do sistema de entrada de Oxigênio.

A fim de operar com misturas de diferentes agentes de gaseificação foi necessário efetuar controle de vazão de entrada de oxigênio e nitrogênio conforme Figura 77, que mostra os principais componentes de medição e controle para a entrada de oxigênio como fluido de gaseificação. O misturador conta com uma entrada de oxigênio e outra de nitrogênio sendo a primeira produzida com tubulação de aço inoxidável de ½ polegada.

Inicialmente foi montada uma válvula manual com rosca BSP de ½ polegada, juntamente com um medidor de vazão e válvula proporcional que servem como elementos de medição e controle do oxigênio na entrada do misturador. Todos estes equipamentos são dotados de saída de 4 a 20 m A para a integração via CLP e IHM.

Os elementos são suportados por uma cantoneira de 1 ½ polegada soldada na estrutura do gaseificador junto com uma abraçadeira para a tubulação.

Para a segurança da operação do equipamento foi instalada uma linha de nitrogênio dotada de válvula solenoide que em situações de emergência, foi montado uma chave de emergência no painel de operação, que quando acionada permitirá inundar o equipamento

com o gás inerte por meio da abertura da válvula solenoide, a fim de evitar explosões e outros inconvenientes durante a operação do mesmo.

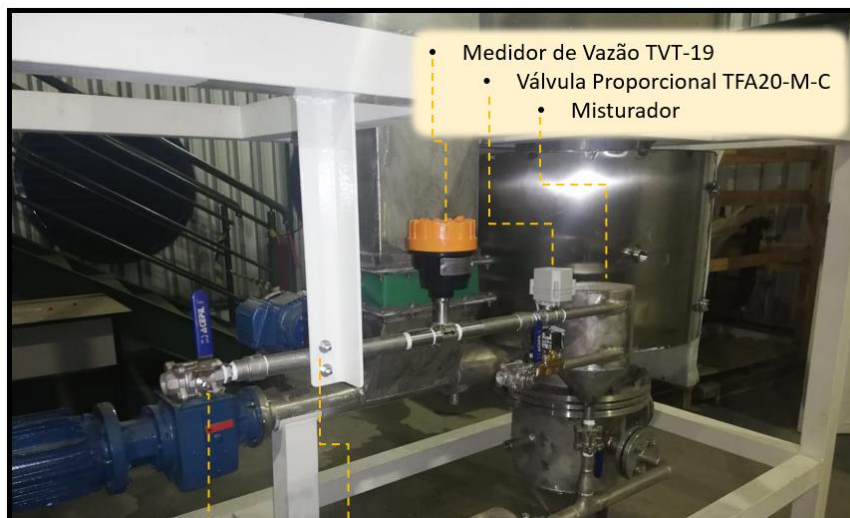


Figura 77 - Montagem dos elementos de controle e medição para gaseificação com oxigênio

4.5.2.5 Painel Elétrico e IHM – Programação de dados de Entrada e Saída

As figuras Figura 78 até a Figura 80 mostram detalhes das telas de automação desenvolvidas via interface IHM e CLP para o controle do reator. Para os principais parâmetros de saída do reator foram desenvolvidas telas específicas para o controle e visualização das variáveis de interesse para a obtenção dos resultados a serem coletados na realização dos experimentos.



Figura 78 – Visão geral da parte interna do painel elétrico



Figura 79 – Detalhe da tela de alarmes decorrentes do funcionamento do equipamento



Figura 80 – Detalhe CLP e controlador

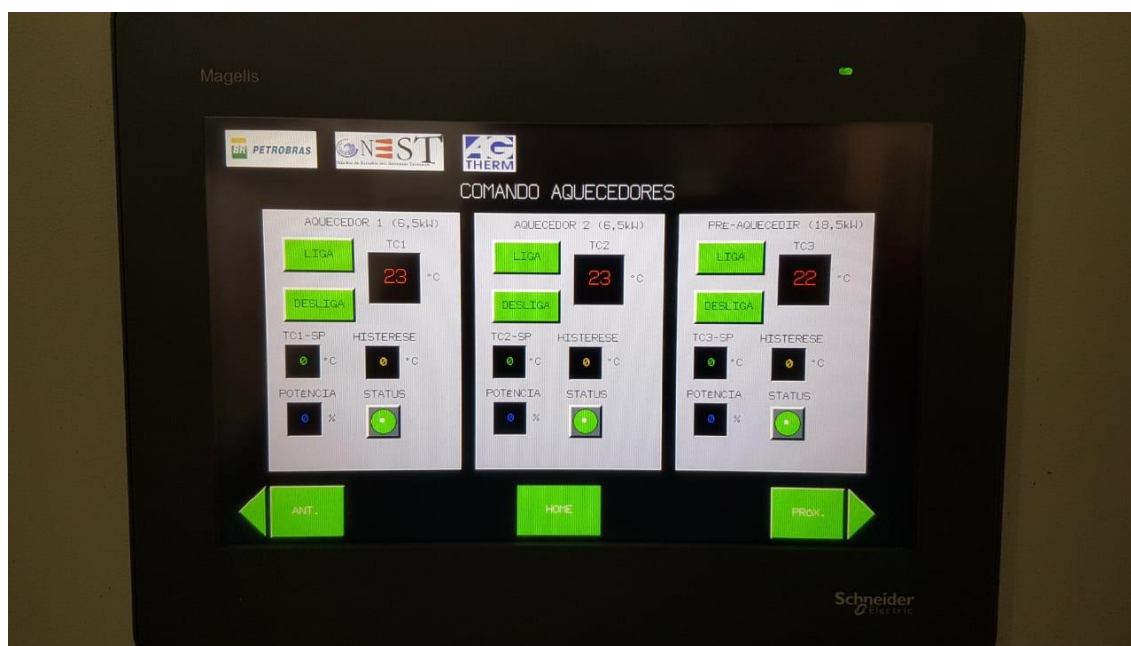


Figura 81 – Tela de comando dos aquecedores

Capítulo 5.

AGLOMERAÇÃO DO LEITO

5.1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) apresenta-se como a maior cultura considerando os volumes produzidos no mundo. A principal utilização da cana é destinada a produção de cerca de 80% da produção mundial de açúcar. Também é utilizada na indústria de bioetanol e para a elaboração de várias bebidas alcoólicas. O extrato líquido é obtido dos caules de cana, pelo processo de moagem, resultando considerável quantidade de bagaço úmido com cerca de 30 a 34% da massa inicial processada.

A gestão deste resíduo é de ampla importância do ponto de vista ambiental, o que significa que o desenvolvimento de soluções ecologicamente corretas para tal destinação sendo objetos de grande interesse comercial. A recuperação de energia do bagaço é realizada por meio da produção de calor na indústria açucareira, uma vez que em termos gerais 1 tonelada de bagaço seco equivale a 0,32 tonelada de óleo combustível BPF em termos energéticos.

O bagaço consiste de um material fibroso resultante da moagem da cana. A composição média do bagaço seco lavado caracteriza-se de celulose (45% -55%), hemicelulose (20% -25%), lignina (18% -24%) e cinzas (1% -4%) conforme (RAINEY; COVEY; SHORE, 2006). O bagaço de cana é comumente processado por meio da combustão em caldeiras, sendo uma das práticas mais comuns utilizadas no mundo resultando na produção da cinza do bagaço de cana (SCBA).

As cinzas contêm propriedades interessantes que permitem o reaproveitamento em indústrias de cimento e concreto.

A Tabela 15 mostra a composição dos principais óxidos resultantes do processo de combustão que são os principais elementos responsáveis pelo processo de aglomeração do leito fluidizado.

Tabela 15- Composições dos principais óxidos presentes nas cinzas de bagaço de cana conforme (PAYÁ et al., 2018)

Referências	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Mg	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Outros	LOI
Martirena Hernandez et al. (1998)	72,74	5,26	3,92	7,99	2,78	0,13	3,47	0,84	1,91	0,77
Singh et al. (2000)	63,16	910	5,40	8,40	2,90	2,87				6,90
Paya et al. (2002)	59,87	20,69	5,76	3,36	187	1,06	1,37	1,11		0,63
Morales et al. (20091) SCBA (800°C)	58,51	7,32	9,45	12,56	204	033	3,22	0,92	2,43	213
Morales et al. (2009) SCBA (1000°C)	59,35	7,55	9,83	12,89	21	0,72	3,41	0,96	2,52	0,81
Frias et al. (2011) LBA	69,40	11,26	5,41	2,51	128	1,83	3,45	0,09	299	1,56
Frias et al. (2011) FBA	55,97	12,44	6,50	0,84	0,48	110	0,90	-	3,65	17,98
Frias et al. (2011) BEA	66,61	9,46	10,08	1,43	0,92	0,10	3,19	0,22	3,48	4,27
Gane San and Rajagopal et al (2007)	64,15	9,50	5,52	8,14	2,85		1,35	0,92		4,90
Chusilp et al. (2009) BA	64,88	6,40	163	10,69	1,55	136				8,16
Chi (2002) SCBA	54,40	9,10	5,50	12,40	2,96	4,10	1,10	0,90		9,40
Cordeiro et al. (2008) SCBA	78,34	8,55	3,61	2,15			3,46	0,12		0,42
Cordeiro et al. (2009a) SCBA-600	60,96	0,09	0,09	5,97	8,65		9,02	0,70	8,82	5,70
Agredo et al. (2014) SCBA 1	72,80	6,40	5,50	3,80	130		2,70	1,20		3,70
Agredo et al. (2014) SCBA 2	61,30	5,60	5,60	3,90	3,20		5,00	0,90		11,00
Souza et al. (2014) SCBA	67,56	16,83	5,13	1,75		1,44	2,99		2,17	2,13
Rerkpiboon et al. (2015) GBA	55,04	5,14	4,06	11,03	0,91	2,16	1,22	0,24		19,6
Ferreira et al. (2006) Cinzas 1	80,90	7,52	5,95	0,95	0,57		1,23	0,10		0,81
Ferreira et al. 2006 Cinzas 1 M	81,20	6,94	7,40	1,01	0,69		1,42	0,13		0,4
Ferreira et al. 2006 Cinzas 2	41,10	24,10	15,70	4,00	2,45		4,54	111		2,11
Castaldelli et al. (2014) SCBA-AA	31,41	7,57	6,02	16,06	1,07	0,78	1,58	0,14	2,19	32,20
Pereira et al. 2015 SCBA	78,59	4,47	4,88	1,34	1,03	0,66	2,37	0,22	203	4,40
Valor Médio	63,56	9,18	6,09	6,05	213	135	2,85	0,66	3,22	6,39
Valor Máximo	81,20	24,10	15,70	16,06	8,65	4,10	9,02	111	8,82	32,20
Valor Mínimo	31,41	0,09	0,09	0,84	0,48	0,10	0,90	0,09	1,91	0,42
Desvio Padrão	12,17	5,39	3,11	4,78	1,77	1,11	1,89	0,54	2,06	7,86
Valor Mínimo sem LOI	67,90	9,80	6,50	6,47	228	1,45	3,04	0,70	3,44	

Uma questão relevante que deve ser avaliada em um sistema de gaseificação é o comportamento dos elementos inorgânicos em relação à aglomeração do leito. Como discutido anteriormente, as temperaturas do leito inferiores podem ser vantajosas, uma vez que as temperaturas podem ser mantidas abaixo das temperaturas de fusão das cinzas. Uma ampla gama de combustíveis com químicas variadas de cinzas conforme figura tabela 25 influenciam de forma diferenciada as interações das cinzas com o material do leito podendo levar à aglomeração do leito, mesmo em temperaturas relativamente baixas dependendo do material do leito.

Estas interações implicam um efeito extremamente negativo sobre a fluidização. Isto é especialmente verdade no caso de gaseificação de biomassa onde cuidados especiais devem ser tomados no projeto do sistema.

Uma das soluções utilizadas na indústria consiste na adição de caulim, bem como injeção de argila para controle da aglomeração. A ocorrência de elementos inorgânicos em vários materiais de biomassa e seu comportamento em sistemas de gaseificação devem ser avaliados a fim de evitar transtornos relativos ao efeito indesejado, que causam prejuízos da ordem de bilhões de dólares no mundo decorrentes de paradas de produção em caldeiras de leito fluidizado.

A presença de elementos inorgânicos em combustíveis fósseis apresenta influência direta no comportamento durante a combustão. (RICHET; BOTTINGA, 2003) A ocorrência de elementos inorgânicos em biocombustíveis é de extrema importância nos processos de aglomeração de leitos fluidizados em caldeiras e gaseificadores. Espécies inorgânicas são incorporadas de diversas formas na biomassa devido à composição química das mesmas, sua origem e a forma empregada na colheita a fim de utilizar como combustível.

Biomassas geralmente apresentam percentuais de metais alcalinos, por exemplo, potássio e sódio, e metais alcalino-terrosos, por exemplo, cálcio e magnésio, que são liberados na fase gasosa de modo a interagir com os demais elementos, resultando em problemas como incrustação, formação de escórias e corrosão.

Normalmente, potássio e sódio são associados à estrutura orgânica do combustível tendem a ser os mais problemáticos. Geralmente, estão associados à formação de fases inorgânicas que apresentam pontos de fusão mais baixos conforme mostram os diagramas de fase relacionados à interação dos mesmos.

Estudos realizados sobre a formação de cinzas durante a combustão mostram que a adição de quantidades moderadas de álcalis elementos alcalino-terrosos em silicatos

aumentam a coalescência e aglomeração de inorgânicos devido à formação de fases fundidas com características de adesivos (KUO; LIN; WEY, 2011).

A presença de fases de baixo ponto de fusão em gaseificadores de leito fluidizado implica em formação de compostos que comprometem a fluidez do leito. Compreender a maneira pela qual os inorgânicos interagem em combustíveis durante a gaseificação e o seu efeito sobre as propriedades químicas e físicas e das fases de cinza e gás no sistema são de extrema importância no sucesso da operação destes equipamentos largamente utilizados, principalmente em caldeiras de grande porte.

A Tabela 16 mostra as composições do bagaço de cana utilizada no projeto do gaseificador de leito fluidizado objeto deste trabalho, bem como a composição das cinzas conforme (Natarajan, et al., 1998).

Tabela 16 – Análise Imediata e Elemental de biomassas mostrando a composição das cinzas conforme (NATARAJAN, 1998) a fim de comparar a composição de óxidos em resíduos do processamento.

	Casca de Arroz	Bagaço	Palha da Cana	Polpa de Azeitona
Substância Seca [wt%]	90,80	91,50	90,80	85,60
Umidade [wt%] base úmida	9,20	9,50	9,20	14,40
Cinzas [wt%] base seca	25,40	6,80	8,00	9,90
Poder Calorífico [MJ/kg]				
PCS _{base seca}	14,61	18,85	18,41	20,50
PCI _{base seca}	13,31	17,55	17,11	19,14
PCI _{base úmida}	11,86	15,85	15,31	16,03
Composição Elemental [wt%] base seca				
Carbono	34,70	46,70	45,40	50,20
Hidrogênio	5,00	6,50	6,20	6,50
Oxigênio	34,50	39,80	39,90	32,10
Nitrogênio	0,20	0,20	0,30	1,40
Enxofre	0,05	0,02	0,02	0,14
Cloro	0,02	0,06	0,20	0,15

Composição das Cinzas [wt%]

SiO ₂	96,26	73,19	69,13	36,20
Al ₂ O ₃	0,56	8,29	7,83	3,60
Fe ₂ O ₃	0,48	5,37	5,07	4,25
MgO	0,05	2,53	2,39	12,40
CaO	0,81	4,14	3,91	18,20
K ₂ O	1,03	4,11	3,88	18,20
MnO ₂	0,08	0,14	0,13	0,01
TiO ₂	0,07	0,65	6,17	0,02
Na ₂ O	0,22	0,67	0,64	1,70
P ₂ O ₅	0,44	0,91	0,85	4,00

Considerando o trabalho de (Charlie Ma , 2017) as cinzas decorrentes da combustão de biomassa lenhosa são formadas conforme a biomassa utilizada. As composições elementares de cada biomassa diferem entre as espécies. Os elementos predominantes são Ca e K, resultando em aproximadamente 40 % em porcentagem molar e 30 % em porcentagem molar respectivamente. Estes principais elementos formadores de cinzas, seguidos principalmente por magnésio e enxofre na proporção de 9% e 5% em moles respectivamente. O fósforo pode variar substancialmente de 1 a 20% da porcentagem molar. As porcentagens de Na, Al, Si, Cl, Mn e Fe são relativamente baixas no caso de biomassa lenhosa.

O Magnésio interage com enzimas para realizar fotossíntese, síntese de proteínas e outros processos químicos. Como tal, é geralmente associado organicamente. Enxofre apresenta-se como uma parte essencial dos aminoácidos e fundamental para a formação de proteínas e o fósforo é um elemento essencial compreendendo compostos genéticos e de armazenamento de energia na forma de fosfatos ligados organicamente.

O potássio apresenta-se como um íon altamente móvel que é crítico para a ativação de energia, e osmose. Pode, portanto, estar organicamente ligado ou como um íon livre em solução. Já o cálcio está associado organicamente dentro das paredes celulares das árvores. O cloro consiste em um micronutriente que ocorre principalmente como um íon livre dentro de compostos orgânicos clorados, a fim de facilitar funções críticas, tais como, osmose. Manganês e ferro são micronutrientes que existem principalmente em seu

estado de oxidação 2+ para processos como ativação enzimática e liberação de O_2 enquanto o ferro é fundamental para a formação de proteínas e pode ser armazenada como Fe_3 .

O Sódio não é essencial para a biomassa lenhosa e é geralmente de baixo conteúdo, mas pode substituir o potássio no processo biológico de forma limitada.

Altos níveis de não podem estar presentes devido à inclusão de minerais do solo, como feldspatos ((K, Na) $AlSi_3O_8$, $CaAl_2 Si_2O_8$) durante os processos de colheita. O Alumínio é geralmente tóxico para as plantas e são susceptíveis de ser precipitados como $Al(OH)_3$. O Silício é absorvido a partir do solo como ácido silícico ($Si(OH)_4(aq)$) e atua como um nutriente benéfico para promover o crescimento e a resistência contra doenças. Pode permanecer em solução ou pode ser precipitado para formar SiO_2 amorfo.

5.2 PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DE CINZAS

Um modelo conceitual de transformação de cinzas para combustão de biomassa, também pode ser aplicado ao processo de gasificação. Reações de transformação de cinzas primárias e secundárias como base para explicar o comportamento de elementos formadores de ligas. Reações primárias de transformação de cinzas descrevem a propensão dos elementos formadores de cinzas na formação de óxidos. A Figura 82 mostra o comportamento dos principais óxidos presentes na cinzas e o seu comportamento conforme o PH dos mesmos onde se apresentam conforme óxidos ácidos ou básicos.

Os óxidos de Fe, P, Mn, Si, Al, Mg se apresentam termodinamicamente estáveis. O O_2 tem uma maior propensão a formar óxidos o que implica que podem ser formados durante a conversão de combustível. O O_2 não possui uma afinidade para Cl, K, Na, Zn, nem S, o que implica na inibição da formação de óxidos termodinamicamente estáveis. Em vez disso, espera-se que formem outros compostos, por exemplo, hidróxidos, sulfuretos e cloretos, ou que permaneçam nas suas formas elementares.

Estes óxidos e compostos podem ser ordenados de acordo com seu comportamento ácido base de Lewis e podem ser representados abaixo.(Charlie Ma 2017):

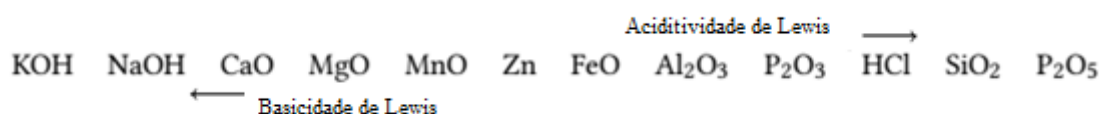


Figura 82 – Comportamento ácido Base de Lewis dos principais óxidos presentes nas cinzas

Essas espécies servem como antecessores de possíveis reações de transformação de cinzas secundárias. Geralmente, uma base de Lewis forte reage preferencialmente com o ácido de Lewis mais forte disponível e vice-versa. Isto pode ser usado para explicar compostos comuns identificados no material da cinza. Reações de transformação de cinzas terciárias são introduzidas para avaliar os produtos de cinzas que podem resultar devido à formação de bases / ácidos de Lewis a partir de reações de transformação de cinzas secundárias.

Estas reações têm uma relevância especial para os produtos baseados em SiO_2 e P_2O_5 porque, ao reagirem com bases de Lewis, elas podem gradualmente se tornar bases de Lewis por causa da formação de ânions; por exemplo, SiO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Isso sugere que estes compostos começam a reagir preferencialmente com ácidos de Lewis mais fortes; por exemplo, MgO ou CaO , de preferência em relação a KOH .

No caso da biomassa lenhosa, em que o conteúdo de Fósforo é relativamente baixo em comparação com uma abundância de Ca , os ortofosfatos (por exemplo, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) são comumente formados.

Como o conteúdo de Si pode variar substancialmente na biomassa lenhosa, uma faixa de silicatos de neso- 6 (SiO_4^{2-}), soro - ($\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$) e ino- (SiO_3^{2-}) é comumente formada (PASTORE, 2018).

O conceito de base / ácido de Lewis descreve o acionamento de um sistema químico para os produtos mais estáveis sob condições especificadas. Isto pode ser modelado por meio de equilíbrio termodinâmico na forma de minimização global da energia de Gibbs em um sistema. É uma ferramenta importante na química das cinzas porque permite a previsão de produtos de cinzas sem o conhecimento explícito dos caminhos de reação. A Figura 83 mostra as principais reações de transformação secundárias.

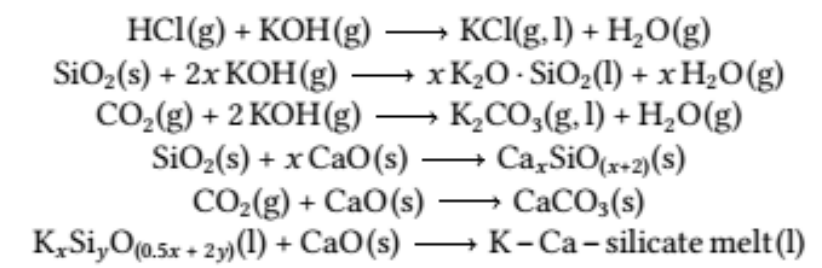


Figura 83 - Reações de transformações secundárias propostas por Bostrom et al [95]

5.4 MÉTODOS DE PREDIÇÃO DA AGLOMERAÇÃO

De acordo com (GATTERNIG, 2015) O comportamento da fusão de cinzas e sua interação com o material do leito tem significativa importância na formação de escória, corrosão e aglomeração do leito fluidizado. O aparecimento de uma fase líquida leva a um aumento das forças adesivas e a aceleração da difusão dentro do leito e este fenômeno amplifica os processos prejudiciais referentes à aglomeração do leito. Este conhecimento levou ao desenvolvimento de uma ampla variedade de procedimentos para a determinação do comportamento de fusão de cinzas.

Entre estes métodos específicos, o teste de fusão de cinzas de acordo com ASTM D1857 ou DIN 51730 é mais comumente utilizado. Nestas normas, uma amostra de cinza de forma geométrica definida é observada no aquecimento e temperaturas para deformações específicas são registradas. Outros métodos de previsão de aglomeração são baseados na alteração das propriedades físicas, por exemplo, condutividade elétrica ou térmica, ou na resistência mecânica dos grânulos de cinza.

Os resultados mais confiáveis para prever o comportamento de aglomeração são obtidos usando reatores experimentais de leito fluidizado em escala de laboratório capazes de realizar aglomeração controlada do material do leito, embora a um alto custo de material e tempo.

Muita pesquisa também é dedicada à detecção de aglomeração durante a operação de caldeiras. Estes métodos on-line permitem que os operadores das plantas reajam aos efeitos nocivos da fase inicial e adaptar os parâmetros operacionais em conformidade, a fim de evitar a ocorrência da aglomeração e os custos indesejados na operação, o que pode ocasionar parada do equipamento e custos estratosféricos.

Uma alternativa muito promissora é a simulação de reações químicas e mudanças de fase usando cálculos de equilíbrio químico termoquímico. O contínuo aumento no desempenho computacional tornou possível simular equilíbrios multicomponentes e multifásicos com um grande número de espécies participantes em tempo real.

Estes índices são determinados de forma empírica e são derivados da composição da cinza ou através de algoritmos matemáticos com descrições do fenômeno na forma de modelos de previsão e constituem ferramenta alternativa para projetistas de caldeiras e gaseificadores de leito fluidizado, bem como para operadores de plantas que enfrentam possíveis problemas de aglomeração.

5.5 CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

À medida que o número de equações aumenta exponencialmente com o número de espécies incluídas, estes cálculos são normalmente realizados em software dedicado.

A Tabela 17 – Principais softwares disponíveis utilizados nos cálculos termodinâmicos de equilíbrio químico e lista os programas mais comumente utilizados.

Tabela 17 – Principais softwares disponíveis utilizados nos cálculos termodinâmicos de equilíbrio químico

Software Termodinâmico	Base de dados Própria	Soluções complexas	Características especiais
FactSage	Sim	Sim	Contém extensivas bases de dados para sais fundidos e escórias
ChemApp	Não	Sim	Programação de bibliotecas definida pelo usuário para aplicações personalizadas
ChemSheet	Não	Sim	Aplicativo de planilha para modelagem de processo personalizada
HSC	Sim	Não	Contém extensos bancos de dados termodinâmicos para compostos estequiométricos
MTDATA	Sim	Sim	Contém extensivas bases de dados para sais fundidos e escórias
Thermo-Calc	Sim	Sim	Contém bancos de dados extensos para aplicações metalúrgicas e pode ser usado para simular transformações de fase controladas por difusão

A metodologia de cálculo detalhada das equações utilizadas no *software* estão descritas no documento para o cálculo de equilíbrio químico conforme documento (FactSage Thermochemical Software and Databases C.W. Bale et al 2002).

Especial interesse em aplicações de cinzas consiste no cálculo da formação de massa fundida que inclui uma mudança de fase (sólido-líquido) e a formação de uma solução de cinzas individuais dos componentes. Enquanto os compostos condensados de fase gasosa e estequiométrica são manipulados, o cálculo de soluções complexas determina, em última instância, sua adequação para investigações relacionadas a cinzas. As propriedades de misturas ou soluções líquidas são calculadas como interpolações de seus componentes. Dados experimentais são comumente disponíveis apenas até o sistema ternário, e muito raramente misturas quaternárias.

Sistemas multicomponentes, como cinzas de biomassa, normalmente com dez componentes, têm que ser extrapolados a partir dessas medições. Para fornecer viabilidade de resultados, esses modelos de interpolação e extrapolação devem levar em consideração a estrutura de soluções.

Cinza derretida normalmente aparece como um dos dois tipos de solução, tanto como sal fundido, uma solução iônica composta de cátions metálicos (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , ...) ou, ânions típicos (Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ...), ou na presença de silício ou fósforo, como soluções poliméricas com forte associação de curto alcance em complexos tetraédricos.

Este modelo é válido para distribuições aleatórias de ânions e cátions como encontrado na maioria das soluções iônicas. A presença de halogenetos alcalinos (por exemplo, KCl) em conjunto com haletos de metal bivalentes ou trivalentes, no entanto, introduz algum grau de ordenamento de curto alcance (LINDBERG et al., 2013).

Também está disponível no FactSage como banco de dados FToxide. Para o cálculo de cinzas de biomassa. Em certas janelas de composição, as cinzas derretidas são previstas mesmo à temperatura ambiente. Este tipo de modelo divide sistemas em subsistemas de soluções ideais de espécies associadas, isto é, no sistema SiO_2 - K_2O através da introdução de metassilicato K_2SiO_3 , dissilicato $K_2Si_2O_5$ e ortossilicato $K_2Si_4O_9$. A energia de Gibbs para uma solução binária pode então ser calculada como mostrado em (Eq. 4.3). O coeficiente de interação L_{ij}^v (v) é calculado a partir de um polinômio dependente da temperatura.

$$G_m = \sum x_i G_i^0 + RT \sum x_i \ln(x_i) + \sum_{i < j} \sum x_i x_j \sum_v L_{ij}^v (x_i - x_j)^v \quad (4.3)$$

A partir de 2013, o banco de dados é licenciado pela GTT Technologies, um dos distribuidores do FactSage. Ele contém o sistema totalmente otimizado de Al_2O_3 – CaO – CaF_2 – CrO_x – FeO – Fe_2O_3 – K_2O – MgO – Na_2O – P_2O_5 – SiO_2 e deve, portanto, dar bons resultados para o comportamento de fusão das cinzas da biomassa.

Muitas aplicações bem-sucedidas de cálculos de equilíbrio químico no campo de combustão e comportamento de cinzas foram relatadas nas últimas duas décadas. Vários autores calcularam frações de derretimento das cinzas em operações típicas temperaturas de fornos conforme (LINDBERG et al., 2013).

Os resultados foram validados com experimentos (medições de força de compressão, SEM / EDX, temperaturas de fusão de cinzas, testes de queimadores e SEM / EDX, respectivamente) e encontraram boa correlação.

Outras investigações cobriram a formação de cinzas volantes através da condensação por nucleação por volatilização de componentes de cinzas, formação de

cinzas com altos teores de Fósforo, validados por medidas de DRX ou influência de aditivos na composição de diferentes frações de cinzas.

5.6 MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DA AGLOMERAÇÃO

Desde a descoberta do fenômeno da defluidização em leitos fluidizados decorrente de partículas líquidas, tentativas foram feitas para prever sua ocorrência através de correlações matemáticas. O próprio Gluckman (ZHOU; ROSÉN; ENGVALL, 2016) postulou um aumento linear da velocidade mínima de fluidização devido às forças adesivas.

(VAN CANEGHEM et al., 2012) seguiu esse conceito e estendeu a equação de Kunii e Levenspiel para o cálculo da velocidade mínima de fluidização por um termo de força adesiva (Eq. 4.4).

A influência da composição da cinza de carvão neste caso foi fornecida por temperaturas de sinterização. As influências de tamanho de partícula e altura do leito ($f_1 dp$ e $f_1 (L)$ respectivamente), bem como a constante “K” para a influência da temperatura foram fornecidas por regressão linear. Embora as previsões estivessem próximas aos resultados experimentais fornecidos por Basu, sua aplicabilidade a outros sistemas é bastante limitada devido à adequação dos parâmetros do modelo.

(MOSELEY e O'BRIEN, 1993) estudaram a energia granular de partículas de leito fluidizado em um modelo de aglomeração, um conceito derivado de simulações de dinâmica molecular. Essa energia pode ser traduzida em uma velocidade média das partículas na fase densa, que foi combinada com um fator adesivo derivado da temperatura de sinterização da cinza.

O modelo é baseado em um balanço energético de energia cinética (granular) em leito das de cinzas fundidas. Os modelos “1” e “2” aplicam diferentes abordagens para o cálculo da energia granular. As constantes numéricas foram derivadas das condições de contorno experimentais com um parâmetro de ajuste na faixa de $0 \leq k_1 \leq 1$. O aumento resultante nas velocidades mínimas de fluidização (Eq. 4.5) segue muito bem os dados experimentais relatados, especialmente em temperaturas de leito acima de 1000 ° C, como mostrado na equação 4.5.

$$U_{mf,s} = C_0 + C_3 \frac{\left(\frac{T}{T_s} - 1\right)^{s_p}}{\left[1 - \frac{150(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3} (T - 273)^{1.75/\epsilon_{mf}^3}\right]^{2p}} \quad (4.5)$$

Fator	Modelo 1	Modelo 2
p	1	4/3
C_0	U_{mf}	0
C_3	$\frac{68,27 v^{1/2} (1 - v_p)^2}{k_1^{0,5} \rho_f^{1/2}}$	$0,041 \frac{d_p^{8/9} \cdot \rho_f^{16/9} (1 - v_p)^{8/3}}{\rho_p^{4/9} \eta_f^{52/57}}$

(SEVILLE; SILOMON-PFLUG; KNIGHT, 1998) definiram um mecanismo de sinterização de fluxo viscoso como a força motriz para a aglomeração. O modelo usa a pressão estática do leito em partículas na fase densa e as viscosidades determinadas por uma regressão ajustaram a abordagem de Arrhenius para descrever o comportamento da sinterização conforme Figura 84.

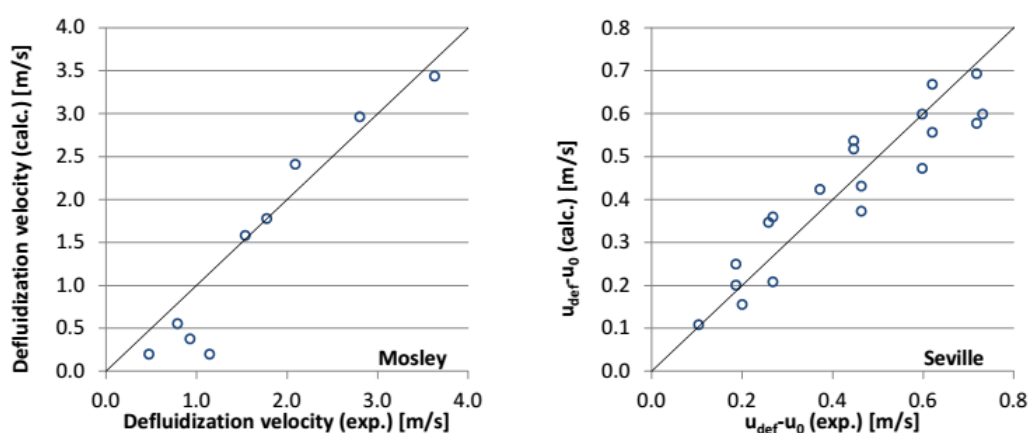


Figura 84 (a) Resultados de modelagem reportados por Moseley (b) Resultados de modelagem reportados por Seville, a linha representa os resultados modelados.

5.7 RESULTADOS DA PREDIÇÃO DA AGLOMERAÇÃO COM O USO DO SOFTWARE FACTSAGE

Uma Modelagem Termodinâmica para prever fases inorgânicas de série de misturas de combustíveis foi usada como entrada em uma minimização de energia livre de Gibbs programa chamado FactSage (BALE et al., 2016) desenvolvido na Facility for

the Analysis Termodinâmica Química (FACT), Centro de Pesquisa em Computacional Termoquímica (CRCT), *E'cole Polytechnique de Montreal, Canadá*, e *GTT Technologies*. O programa calcula a composição de equilíbrio para um dado sistema em um conjunto considerando condições de temperatura e / ou pressão.

O FactSage ©, um dos maiores sistemas de computação de bancos de dados totalmente integrados em termodinâmica química do mundo, foi lançado em 2001.

O pacote FactSage é executado em um PC e consiste em uma série de módulos de informações, banco de dados, cálculos que acessam várias substâncias puras e bancos de dados de soluções. Possui várias centenas de usuários industriais, governamentais e acadêmicos em ciência de materiais, metalurgia, corrosão, tecnologia de produção de vidro, combustão, cerâmica, geologia, etc.

É usado internacionalmente em ensino e pesquisa de graduação e pós-graduação. Os usuários têm acesso a bancos de dados termodinâmicos para milhares de compostos, bem como a bancos de dados avaliados e otimizados para centenas de soluções de metais, soluções de óxidos líquidos e sólidos, soluções de sais sólidos e fundidos, soluções aquosas, etc. com acesso a estes bancos de dados. As bases de dados avaliadas para óxidos, escórias, metais, etc. foram desenvolvidos pela otimização dos dados da literatura usando técnicas avançadas de modelagem para construção de diagramas de fase e análise de equilíbrio químico, várias das quais foram desenvolvidas no CRCT.

O FactSage também pode acessar os bancos de dados de soluções de ligas desenvolvidas pelo grupo internacional SGTE e os bancos de dados para aços, ligas de metais leves e outros sistemas de ligas desenvolvidos pelo The Spencer Group, GTT-Technologies e o CRCT. É possível obter informações detalhadas sobre os vários bancos de dados.

Com o FactSage, é possível calcular as condições para os equilíbrios multifase, com uma ampla variedade de modos de saída tabulares e gráficos, sob uma ampla faixa de restrições.

Por exemplo, as seções gerais do diagrama de fases do componente N podem ser facilmente geradas com uma ampla escolha de variáveis metal, escória, gás e equilíbrio sólido podem ser calculados com precisão, tabulados e plotados para sistemas industriais; predomínio multicomponente e diagramas EpH podem ser prontamente produzidos; o processo de solidificação de equilíbrio ou não-equilíbrio pode ser seguido; balanços térmicos complexos podem ser computados; e assim por diante.

(ELLED; ÅMAND; STEENARI, 2013) utilizando o *software* chegaram à conclusão que em reatores de leito fluidizado, a aglomeração e a sinterização do material do leito estão associadas à formação de revestimentos viscosos nas partículas do leito. Os revestimentos consistem em múltiplos acoplamentos de compostos de cinzas e do material do leito.

A formação de recobrimentos de cinzas nas partículas do leito, responsáveis pela aglomeração são objetos de numerosos estudos e seus mecanismos são sugeridos na literatura (KHADILKAR; ROZELLE; PISUPATI, 2015).

Uma tentativa de descrever os fenômenos de aglomeração com modelo simplificado pode ser usado para explicar a aglomeração durante a combustão de biomassa em um leito fluidizado. Esta simplificação reside na divisão do processo de aglomeração em duas categorias: mecanismo Figura 85 no qual é formado um fundido de cinza entre as partículas do leito e o mecanismo A no qual é formado um produto de reação que conecta as partículas do leito.

O mecanismo da Figura 85 “A” atua sobre as partículas do leito que podem ser de areia de quartzo. Trata-se de um mecanismo que não reage, em que a cinza do combustível tem uma composição que se funde na temperatura do leito fluidizado e este ao derreter torna-se viscoso e age como uma cola entre as partículas do leito, independentemente da composição do material do mesmo.

O fundido pode ser cinza rica em sílica e consiste de silicatos de potássio ou de fosfatos de potássio e cálcio.

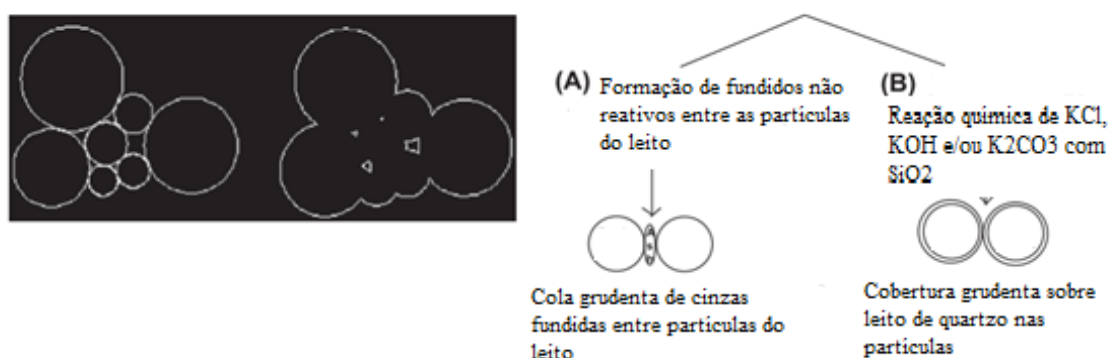


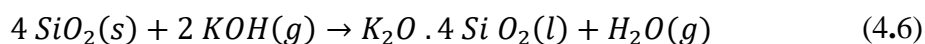
Figura 85 – Processo de formação de aglomerados em duas etapas

O Mecanismo “B” da Figura 85 é um mecanismo de reação onde a formação do leito de cinza é iniciada quando: (i) gasoso, líquido e / ou compostos aerossol de potássio

(KCl, KOH e K₂SO₄) reagem com o material do leito de quartzo (SiO₂) em combinação com difusão e /ou dissolução de cálcio, em que o cálcio pode reagir com o silício formando silicatos de cálcio-potássio que é não-pegajoso em temperaturas normais de operação de uma biomassa de queima de caldeira de leito fluidizado (800-900°C).

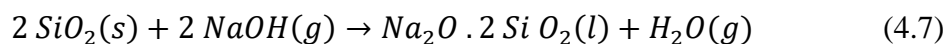
O teor de cálcio da biomassa torna-se assim importante, uma vez que pode diminuir o processo de sinterização causado pelos sais de metais alcalinos. A regeneração do material do leito de quartzo, que substitui o revestimento areia de quartzo com areia fresca, é uma estratégia habitualmente usada para evitar a aglomeração de leito em caldeiras de leito fluidizado.

Adicionar calcário para cobrir os grãos de areia de quartzo consiste em outra estratégia útil. O caso de operação com areia de quartzo (SiO₂) como material do leito é dado na reação (4.6) e (4.7) exemplificado com KOH e NaOH como uma fonte alcalina na fase gasosa alcalina causa aglomeração por reação com o quartzo (mecanismo B) e formando misturas eutéticas com baixas temperaturas de fusão, como pode ser visto para K₂O 4SiO₂ no canto superior de SiO₂ do sistema do diagrama de fases K₂O - SiO₂ - CaO, Figura 86.



Usando o diagrama de fases do K₂O-CaO-SiO₂ como entrada nos bancos de dados disponíveis, a modelagem de equilíbrio químico pode prever problemas operacionais relacionados à aglomeração do leito material em GLF quando é utilizada areia de quartzo.

Isto é verdade apesar das limitações nas previsões de temperaturas de fusão e equilíbrio de fases para o subsistema principal em cinzas de biomassa que representam o diagrama de fases ternário K₂O-CaO-SiO₂.



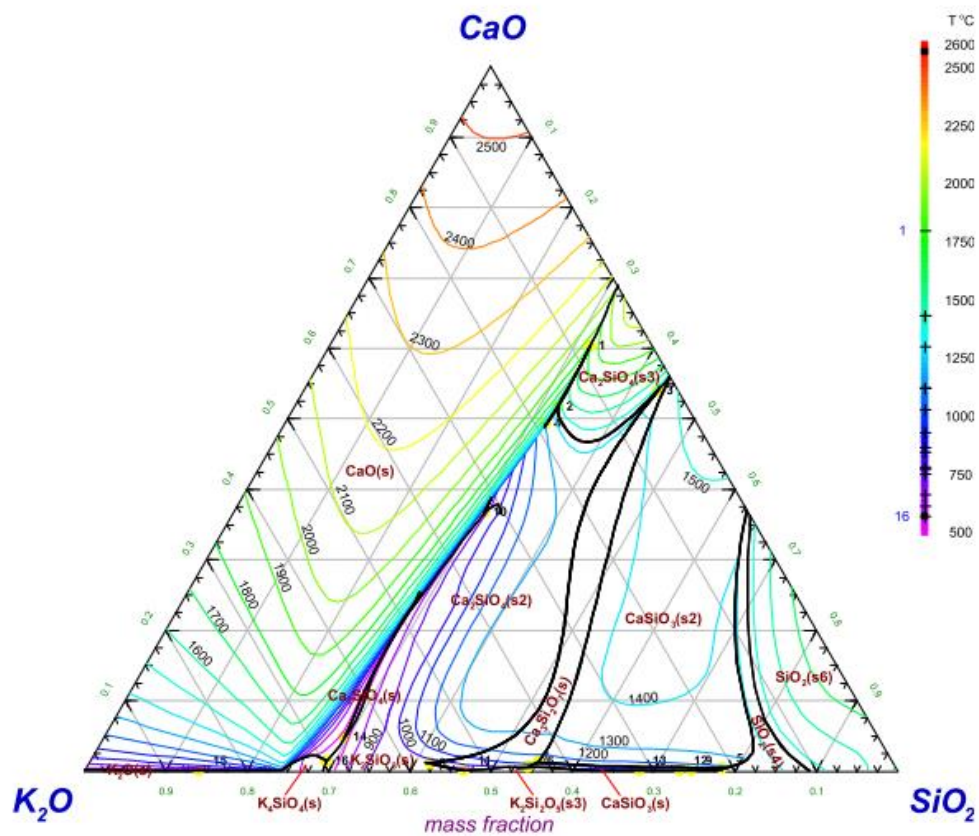


Figura 86 – Factsage FT Oxid data-base – Linhas *liquidus* do diagrama ternário CaO-K₂O-SiO₂

Conforme a Figura 87, o composto $K_2Si_4O_9$ (RICHERT; BOTTINGA, 2003) consiste em vidro. Conforme o diagrama de fases $K_2O - SiO_2$. A formação externa de cinzas de silicato de cálcio ($CaSiO_3$) na forma sólida é crucial para prevenir o desenvolvimento de aglomerados.

A falta de um leito adequado de silicato de cálcio, foi observada no caso do desenvolvimento total de aglomerados encontrados em partículas de caldeiras de leito fluidizado.

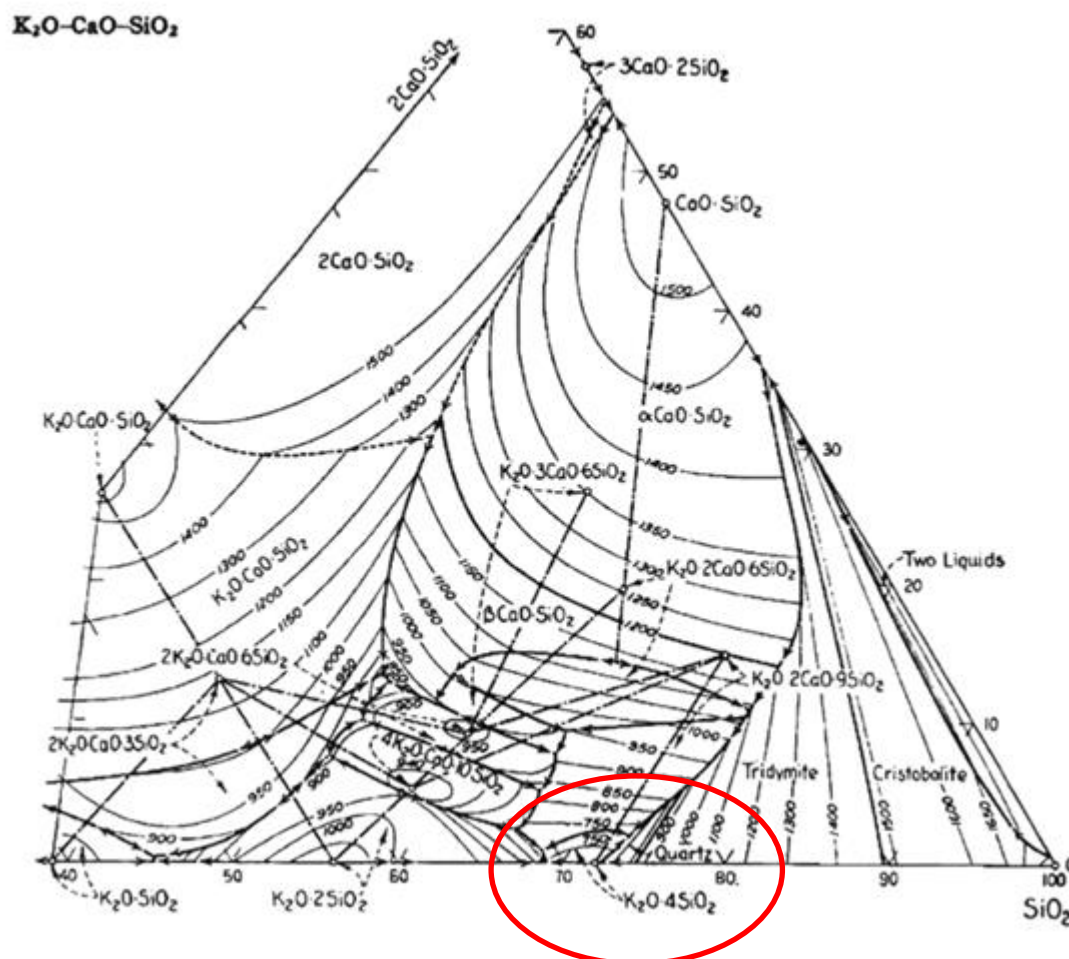


Figura 87 – Canto superior do diagrama de fases do sistema ternário $K_2O - CaO - SiO_2$

Neste contexto, de acordo com a simulação efetuada na Figura 88, a recomendação deste trabalho, caso seja utilizado leito de SiO_2 como previsto inicialmente, é primeiramente pré aquecer o reator a uma temperatura em torno de $900^\circ C$ a fim de evitar a formação de fases líquidas concernentes à formação de K_2SiO_9 conforme diagrama de fases e adicionar silicato de cálcio no leito em uma proporção a definir conforme literatura a fim de evitar a aglomeração do leito antes mesmo de ocorrer o processo de fluidização o que não é muito fácil dependendo do processo de aquecimento.

A linha vertical mostra a relação molar para o bagaço de cana a ser utilizado nos experimentos de gaseificação em leito fluidizado de bancada, bem como os compostos formados e as temperaturas dos pontos eutéticos e eutetóides, sendo que o composto K_2O

Isto significa que o foco está baseado no fenômeno de que a cinza de biomassa lenhosa contendo álcali na forma de potássio com cálcio insuficientemente presente em combinação com o uso de areia de quartzo como material do leito pode resultar na formação de revestimentos de partículas pegajosas nas temperaturas de operação para reatores de leito fluidizado. Estes revestimentos são cruciais para prevenir a aglomeração do leito fluidizado.

Conforme (ELLED; ÅMAND; STEENARI, 2013) haverá a formação de escória líquida juntamente com a fase sólida $\text{SiO}_2(\text{s4})$ descrita nas fases estáveis conforme Tabela 18, porém podendo ser contornada pela introdução de aditivos a fim de mitigar este potencial de formação de aglomerados. A tabela apresenta as fases sólidas e líquidas geradas pelo software FACT SAGE, segundo o diagrama de fases gerado.

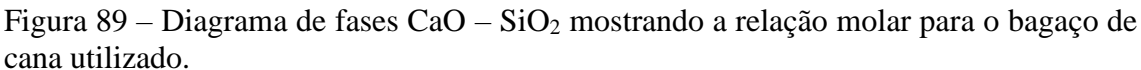
Tabela 18 – Compostos de fase estável gerados no diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$

Stable Phases				
1	compound	$\text{K}_2\text{O}(\text{liq})$	pure substance	$\text{K}_2\text{O_liquid}(\text{liq})$
2	compound	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{s3})$	pure substance	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{_Solid-3}(\text{s3})$
3	compound	$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9(\text{s2})$	pure substance	$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9\text{_Solid-2}(\text{s2})$
4	compound	$\text{K}_2\text{SiO}_3(\text{s})$	pure substance	$\text{K}_2\text{SiO}_3\text{_solid}(\text{s})$
5	compound	$\text{K}_4\text{SiO}_4(\text{s})$	pure substance	$\text{K}_4\text{SiO}_4\text{_solid}(\text{s})$
6	compound	$\text{SiO}_2(\text{liq})$	pure substance	$\text{SiO}_2\text{_liquid}(\text{liq})$
7	compound	$\text{SiO}_2(\text{s4})$	pure substance	$\text{SiO}_2\text{_Tridymite}(\text{h})(\text{s4})$
8	compound	$\text{SiO}_2(\text{s6})$	pure substance	$\text{SiO}_2\text{_Cristobalite}(\text{h})(\text{s6})$
Stoichiometric Phases - compounds and one-component solutions				
	mole		TC (min)	TC (max)
1	0.0000	$\text{SiO}_2(\text{liq})$	1722.84	3000.00
2	0.0000	$\text{SiO}_2(\text{s4})$	1000.00	1465.33
3	0.0000	$\text{SiO}_2(\text{s6})$	1465.33	1722.84
4	0.2000	$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9(\text{s2})$	1000.00	3000.00
5	0.3333	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{s3})$	1000.00	3000.00
6	0.5000	$\text{K}_2\text{SiO}_3(\text{s})$	1000.00	3000.00
7	0.6667	$\text{K}_4\text{SiO}_4(\text{s})$	1000.00	3000.00
8	1.0000	$\text{K}_2\text{O}(\text{liq})$	1000.00	3000.00

Phase Equilibria

1	1722.84 C	$\text{SiO}_2(\text{liq})(0.0)$	+	$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9(\text{s2})(0,6667)$	\rightleftharpoons	$\text{SiO}_2(\text{s6})(0.0)$
2	1465.33 C	$\text{SiO}_2(\text{s4})(0.0)$	\rightleftharpoons	$\text{SiO}_2(\text{s6})(0.0)$	+	$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9(\text{s2})(0,2)$

CaO - SiO₂



Todas as medidas preventivas atuais são baseadas mudando a composição química média do material do leito de diferentes combustíveis para obter uma composição mais

favorável das cinzas, adicionando materiais ao leito ou mesmo substituindo o material do leito.

O Caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi identificado como um dos adsorventes mais eficientes para o sequestro de potássio. O caulim reage com espécies contendo potássio para formar fases amorfas e cristalinas com alto ponto de fusão.

A Figura 90 mostra a formação de compostos líquidos em temperaturas de operação do gaseificador, o que implica na junção de grãos de sílica e posterior aglomeração do leito do reator.

Neste contexto, é mostrado o diagrama de fases da interação entre K_2O e SiO_2 na região de operação próxima da região assinalada cujo risco de aglomeração é alto em todas as faixas de temperaturas de operação do gaseificador. Desta forma pode-se concluir que na região de operação forma-se vidro em menores temperaturas na faixa de 600 a 800 °C e escórias líquidas acima destas temperaturas causando risco de aglomeração precoce do leito fluidizado.

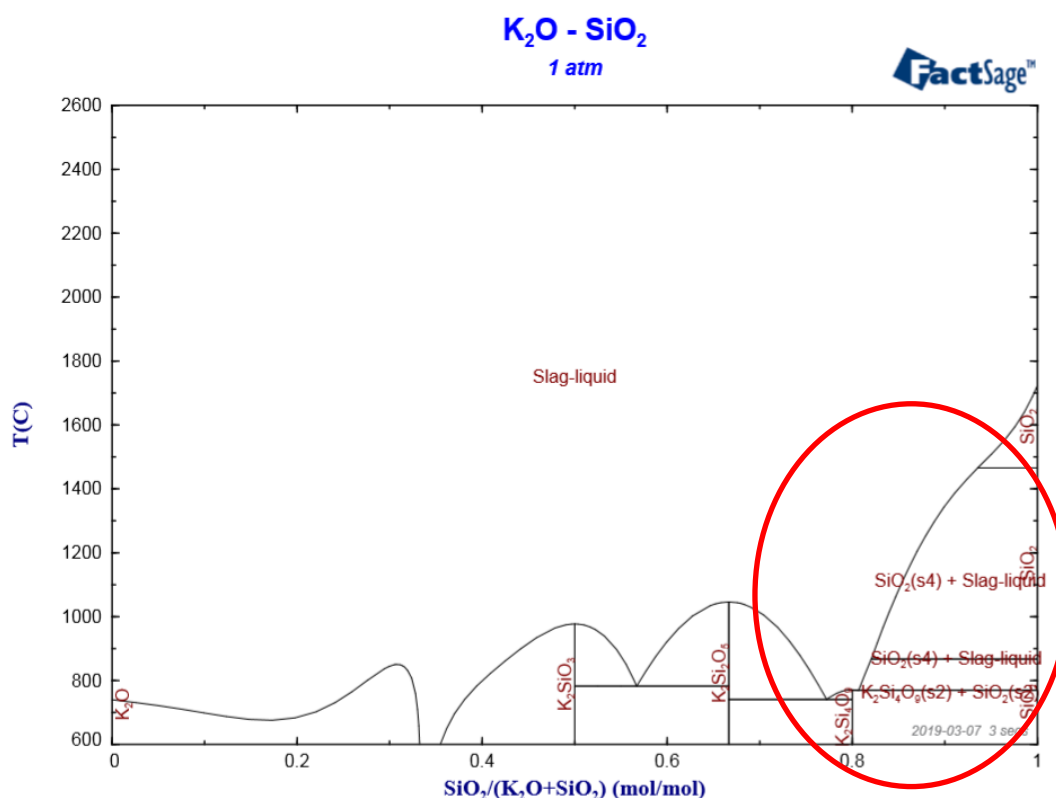


Figura 90 – Diagrama de fases $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ conforme bagaço de cana utilizado.

5.8 EFEITO DA GASEIFICAÇÃO COM VAPOR SUPERAQUECIDO NA AGLOMERAÇÃO DO LEITO CONSIDERANDO K₂O – H₂O UTILIZANDO O SOFTWARE FACT SAGE

A fim de determinar a influência da introdução de vapor superaquecido no sistema na aglomeração do leito conforme o objetivo deste trabalho, foi desenvolvida uma nova metodologia para identificar no diagrama de fases o ponto de trabalho a partir da relação molar de vapor determinada a partir de SB e partindo da composição das cinzas do bagaço de cana.

Para tal , foi desenvolvida a Planilha em excel da tabela 30 em que é possível calcular as relações molares de vapor superaquecido com a finalidade de localizar no diagrama de fases as posições referentes a qualquer condição de gaseificação escolhida.

Ou seja, a partir da relação SB escolhida e das temperaturas de gaseificação simuladas com qualquer tipo de misturas de ar vapor superaquecido e oxigênio, a fim de determinar as regiões mais críticas em relação à formação de compostos na fase líquida e da formação de escórias líquidas que influenciam diretamente no processo de aglomeração.

A Figura 91 mostra que para uma gaseificação com $SB=1$ e para várias condições de mistura. É importante notar a importância da influência da gaseificação com misturas, onde no caso de temperaturas mais elevadas como no caso de gaseificação com oxigênio atinge-se temperaturas maiores, reduzindo o risco de aglomeração pela não formação de compostos líquidos, porém tem o inconveniente do aumento da temperatura de gaseificação.

Esta condição de exclusão da região de formação de compostos líquidos, podem resultar na eliminação do risco de aglomeração do leito. Quanto maior o teor de oxigênio e vapor, maior a temperatura de gaseificação sendo que para SB na faixa de operação, há sempre a formação de escórias líquidas, aumentando o risco da aglomeração.

Neste caso, existe uma região limitada de gaseificação na região de gás ideal, cuja formação de formação de óxidos líquidos prejudiciais no caso de formação de aglomerados é nula.

O fato de introduzir vapor superaquecido auxilia na diminuição das porcentagens de óxidos líquidos formados, conforme mostrado nas figuras 91.

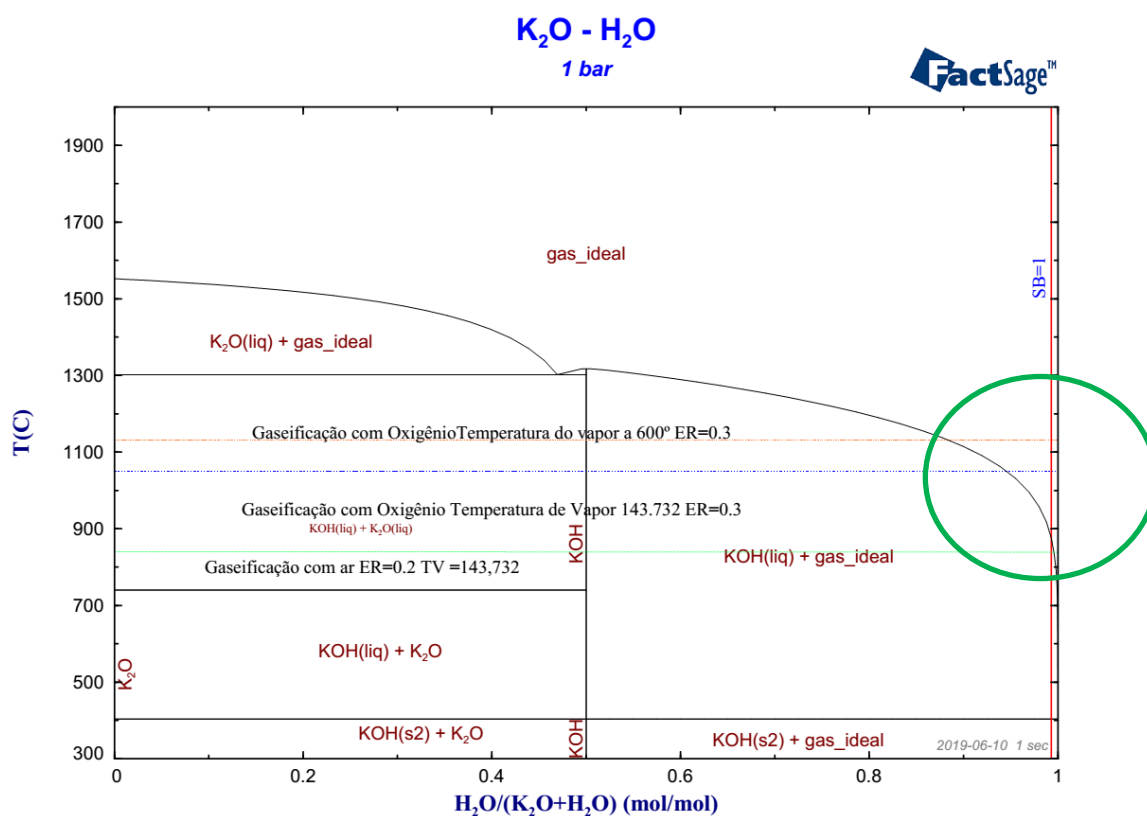


Figura 91 – Diagrama de fases vapor superaquecido e óxido de potássio considerando a relação molar em função da razão vapor biomassa SB .

A Figura 92 apresenta o diagrama de fases considerando a interação entre o vapor superaquecido e o óxido de sódio, sendo que a relação molar calculada na região de gaseificação conforme planilha considerando os respectivos valores de SB utilizado na faixa de de 0,95 a 1,00 no caso de vapor saturado a uma temperatura de 143,7°C.

No caso de vapor a 600°C a relação molar situa-se próximo de 0,58, indicando que em ambos os casos, serão formados compostos sólidos S2. Neste caso, esta análise indica que não há formação de compostos na fase líquida, não havendo riscos de formação de compostos que induzam à formação de aglomeração do leito fluidizado.

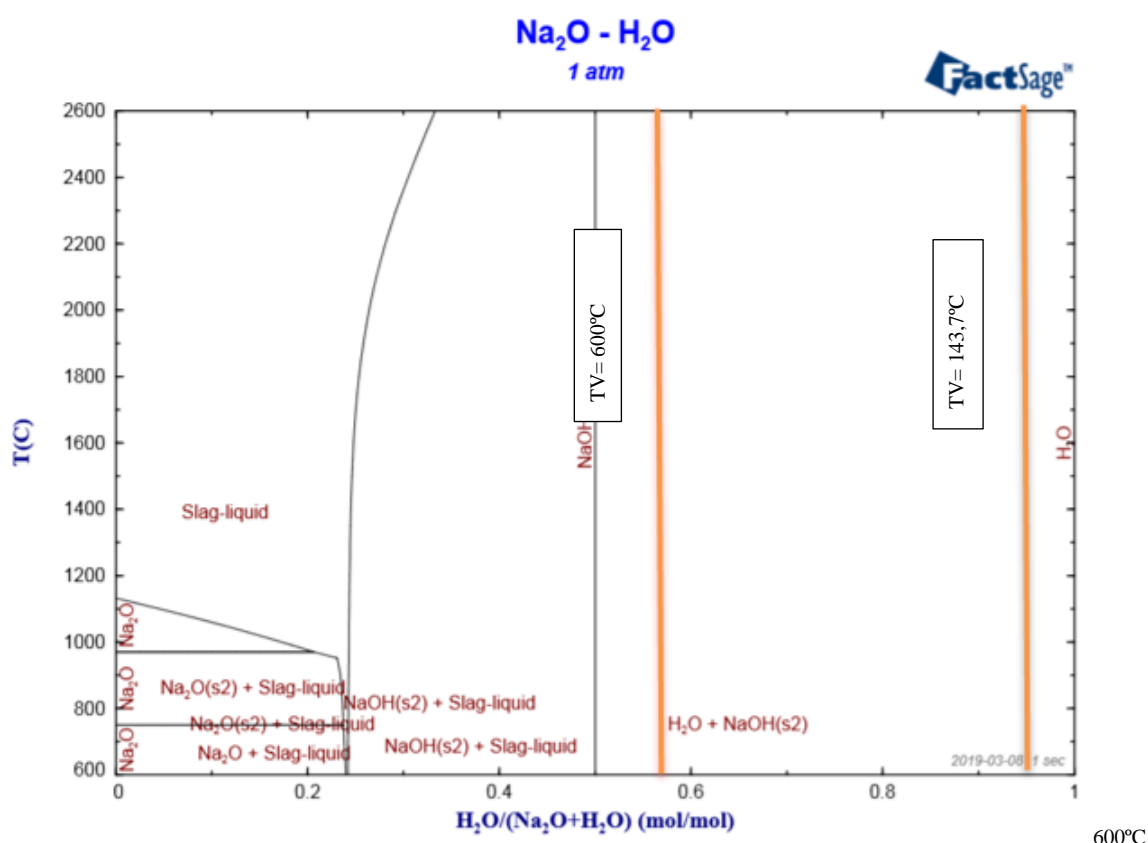


Figura 92 – Interação de vapor superaquecido com óxido de sódio considerando as temperaturas de gaseificação.

A Figura 93 mostra diagrama semelhante conforme (SYSTEMS, ISBN: 0-12-497451-1)

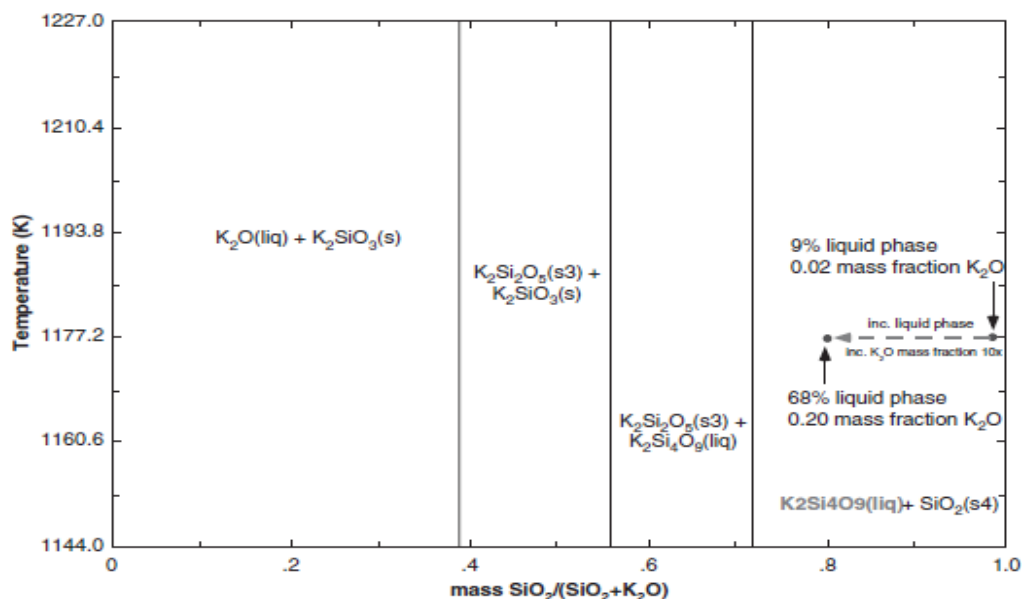


Figura 93 – Diagrama de fases para SiO₂/K₂O

A Figura 94 exibe o diagrama de fases SiO₂ K₂O, utilizando o software Factsage considerando a faixa de operação do gaseificador, onde é mostrada a relação molar para o bagaço de cana proveniente da planilha gerada em Excel, mostrando que esta interação gera compostos sólidos S2 e S4, não havendo problemas em relação à formação de compostos adesivos que influenciam diretamente na aglomeração do leito fluidizado.

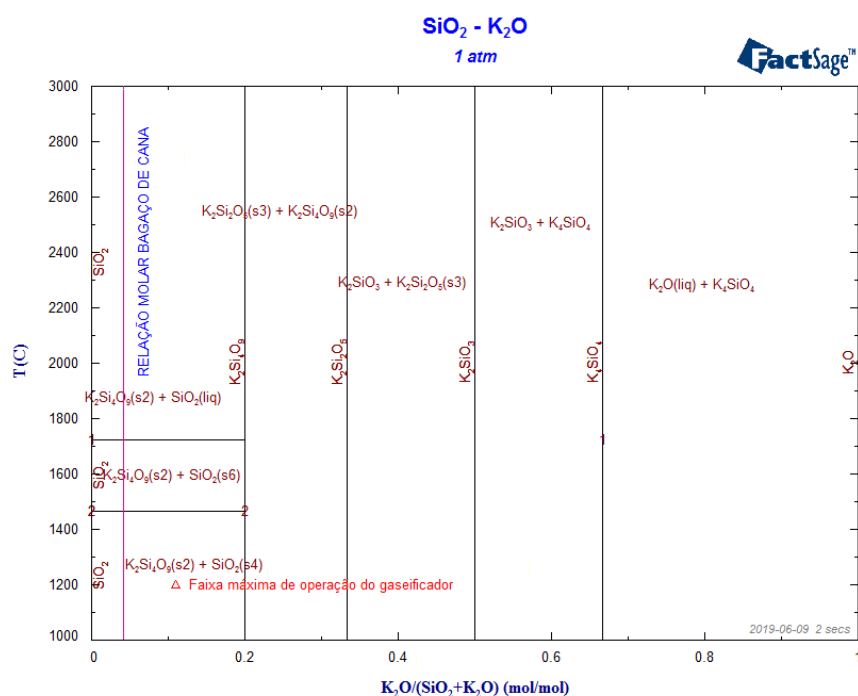


Figura 94 – Diagrama de fases Dióxido de Silício e óxido de Cálcio considerando a região de gaseificação e formação de compostos sólidos.

A Figura 95 apresenta a relação molar entre CaO e K₂O , onde na temperatura de gaseificação em torno de 1000°C também ocorrerá a formação do K₂O líquido, inevitavelmente.

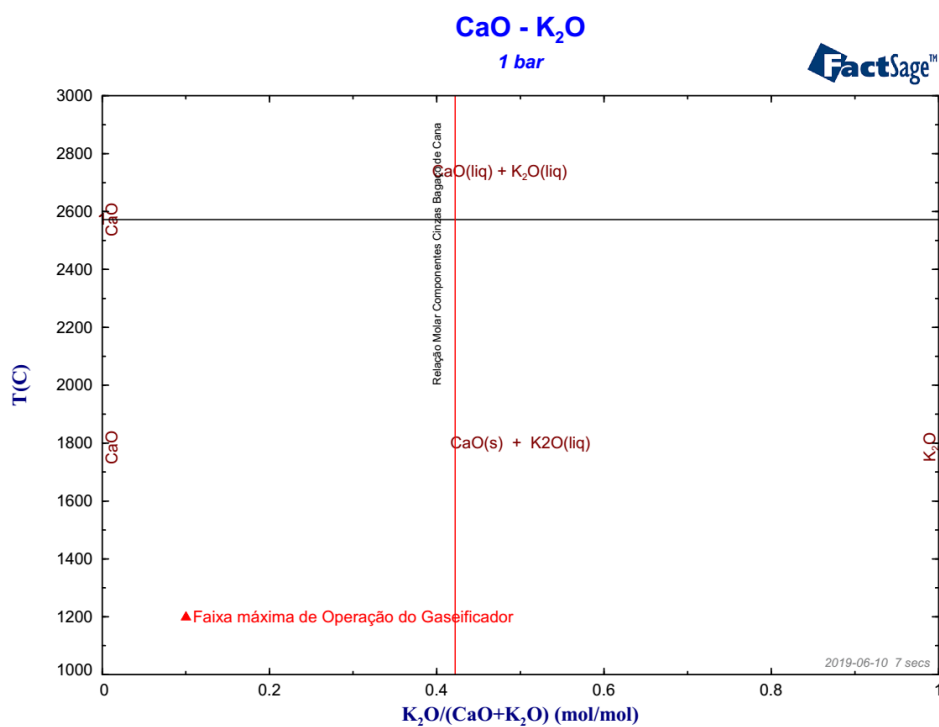
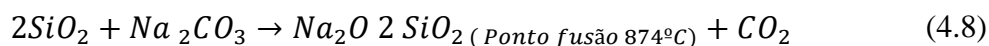


Figura 95 – Diagrama de fases CaO – K₂O mostrando a formação de K₂O na fase líquida considerando a relação molar na faixa de operação para bagaço de cana.

5.9 EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES ALCALINAS E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE AGLOMERAÇÃO / DEFLUIDIZAÇÃO DURANTE A GASEIFICAÇÃO COM AR EM LEITO FLUIDIZADO

Conforme (KUO; LIN; WEY, 2011) sugere que a gaseificação da biomassa tende significativamente para a aglomeração da biomassa. (WERTHER et al., 2000) ilustraram as possíveis reações durante a gaseificação de biomassa devido à reação dos metais alcalino e alcalino-terrosos com os materiais do leito de SiO_2 :



(OLOFSSON et al., 2002) deduziram que metais alcalino e alcalino-terrosos se apresentam nos conteúdos das biomassas, e relataram dois possíveis mecanismos de aglomeração de partículas. A aglomeração homogênea é acentuada e comporta-se como uma rápida aglomeração que ocorre nas superfícies das mesmas, derivando em uma distribuição uniforme quanto ao tamanho dos aglomerados e a segunda, uma aglomeração heterogênea sendo definida como um aumento rápido na variação do tamanho das partículas dos aglomerados que ocorrem devido à defluidização.

Os elementos K, Na, Si e Ca são fontes de aglomeração de partículas, enquanto que Mg, Fe e Al são consideradas inibidores de aglomeração.

As biomassas em geral contêm álcalis e metais alcalinos sendo que estes podem induzir o fenômeno de aglomeração de leito.

(SCALA, 2018) e (CHIRONE; MICCIO; SCALA, 2006) apresentaram que o início da aglomeração do leito é caracterizado pela presença de espécies nas cinzas de combustíveis de biomassa (sódio e potássio). A interação entre álcalis e areia de sílica sob condições de alta temperatura induz à formação de eutéticos de baixo ponto de fusão na superfície das partículas do leito.

Os parâmetros geralmente usados são temperatura, razão de equivalência e quantidade de areia no leito durante os processos de gaseificação. Tais parâmetros influenciam o

comportamento de formação de aglomeração, sendo que parâmetros operacionais incluem diferentes proporções de concentrações de Na.

5.10 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Silício, cálcio e potássio provaram ser elementos dominantes no material adesivo fundido, enquanto o magnésio, sódio, fósforo, cloro e manganês se mostraram insignificantes.

A comparação apontou que o silício encontrado no material é derivado principalmente da partícula de areia de sílica e os silicatos de potássio fundidos que foram gerados principalmente na partícula de areia via mecanismo de reação química.

As partículas de alumina, alumínio, cálcio e potássio consistiram dos principais elementos presentes nos dados da análise. Pequenas quantidades de magnésio, sódio, fósforo e manganês foram detectados.

Em um sistema rico em silício como no caso de biomassa usando areia de sílica como leito, silício e silicatos de potássio, dominando a fase fundida. Espécies como potássio liberadas principalmente durante a fase de combustão ficaram retidas no leito, onde foram transformadas em silicatos de potássio, enquanto o cloro e o enxofre não participaram processo de aglomeração.

Em um sistema rico em oxigênio, elementos alcalino terrosos em combustíveis foram liberados principalmente como as partículas finas de óxido com pontos de fusão relativamente altos, como mostrado na Tabela 19. Em um sistema rico em cálcio, fósforo na forma de compostos de fosfato de cálcio com altas temperaturas de fusão, como metafosfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$), pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ou fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). O manganês foi emitido como matéria particulada de óxido fino durante a combustão.

De acordo com os comportamentos acima e os dados do ponto de fusão, é provável que o magnésio tenha sido incluído em uma extensão insignificante na formação da fase fundida e principalmente aprisionado como partículas finas em materiais atenuados dominados por silicatos de potássio.

Fósforo e manganês também se comportaram de forma semelhante ao magnésio. Como o sódio, que geralmente se presumia se comportar de forma semelhante ao potássio, apresentou um conteúdo muito pequeno, sendo a sua influência negligenciada.

De acordo com as análises químicas acima e os comportamentos dados, potássio, cálcio e elementos refratários, Si e Al, foram os três elementos principais em cada material derivado de cinza. Todos os dados foram recalculados para esses elementos e, em seguida, plotados em

diagramas de fases ternárias como ilustrado na Figura 96 . As composições recalculadas dos materiais adesivos situaram-se principalmente em áreas baixas e médias de CaO, onde composições eutéticas com os pontos iniciais de fusão de cerca de 730 e 770 °C, respectivamente.

Uma parte dos dados recalculados da análise exaustiva do leito de alumina foram localizados em zonas de O e Al_2O_3 substâncias com uma temperatura de fusão, na faixa de 1395 °C , CaO (2572 °C) e Al_2O_3 : 2072° C, como mostrado na Figura 96 b. O exame do diagrama de fases indica claramente que alumínio da areia de alumina apresentou-se inativo com o combustível lançado espécies inorgânicas na faixa de temperatura observada no leito induzindo a formação de compostos eutéticos de CaO e Al_2O_3 e K_2O e Al_2O_3 , para se tornarem substâncias de aluminato fundido viscoso como material adesivo.

No diagrama de fases através da regra da alavanca, pode-se concluir que cerca de 40 e 70% dos materiais com cálcio derretido a temperatura tão baixa quanto o ponto de fusão inicial de 730 °C, enquanto os materiais contendo cálcio começaram a fusão numa temperatura de 770 °C em fração de fusão significativamente menor, e a fração aumenta rapidamente acima de 1300 °C. Ambos os materiais se tornaram líquidos completos a 1200 e 1500 °C no intervalo denominado temperatura *liquidus*. A Análise confirmou que a formação de cinzas na fase fundida durante a combustão é capaz de controlar a aglomeração.

A Tabela 19 mostra os principais dados de temperatura de fusão dos óxidos, e e rve de parâmetro para o estudo de cada componente no processo de aglomeração do leito flidizado.

Tabela 19 - Dados de Temperatura de fusão de óxidos

	Composto	Ponto de fusão °C
Ca	CaO	2572
	CaSO ₄	1460
	CaCO ₃	825 (900 ^a)
	CaCl ₂	772 (1935 ^b)
Mg	MgO	2852
	MgSO ₄	1124
	MgCO ₃	540 (662 ^a)
	MgCl ₂	714 (1412 ^b)
P	Ca(PO ₃) ₂	975
	Ca ₂ P ₂ O ₇	1230
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1670
Mn	MnO	1945
K	KCl	770
Eutético	K ₂ CO ₃	891
	CaSO ₄ —CaS	830
	CaO—SiO ₂	1436
	CaO—MgO	2370
	CaO—Al ₂ O ₃	1395
	K ₂ O—Al ₂ O ₃	1450

^a Decomposição (°C).

^b Ponto de Ebulição (°C).

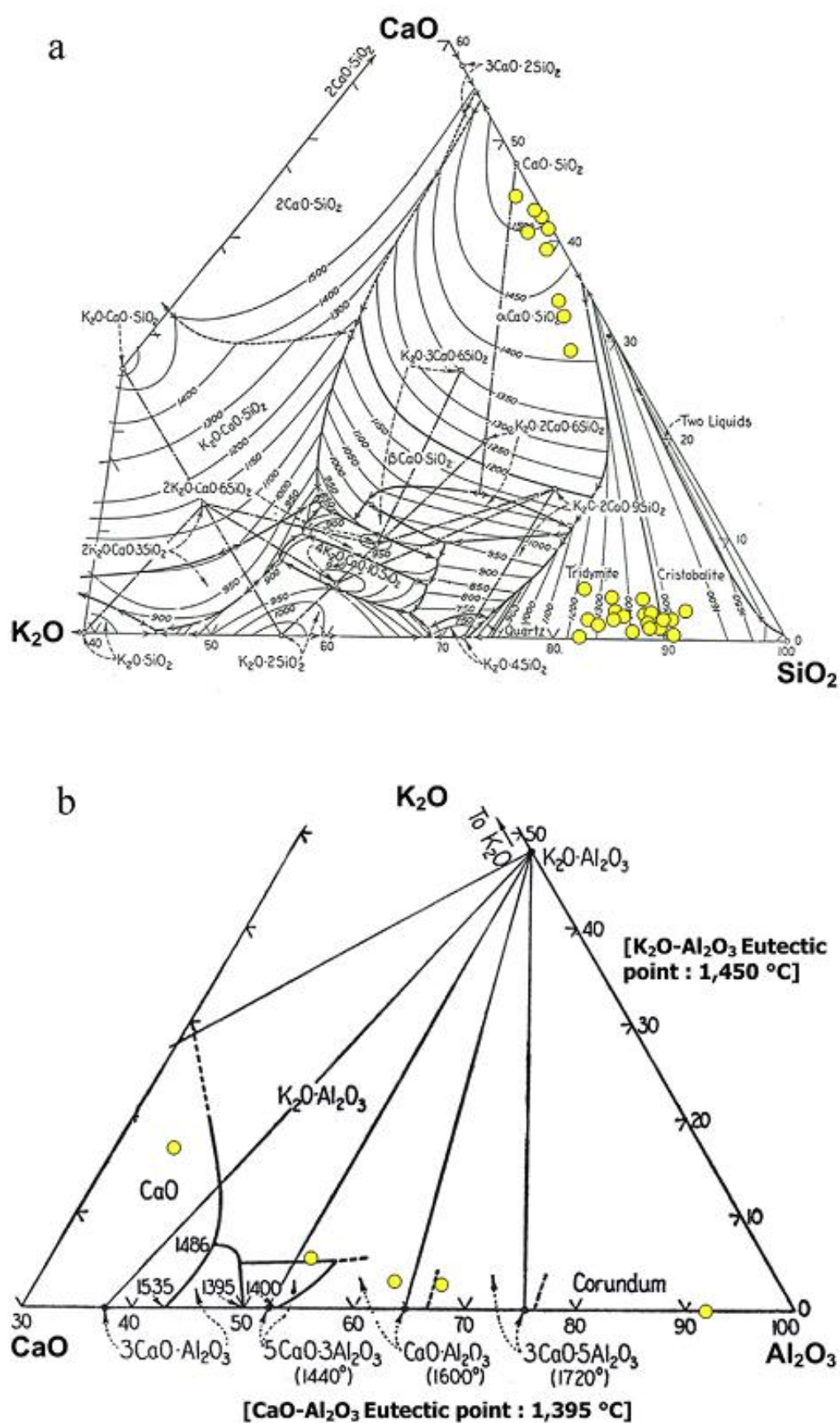


Figura 96 – Composições das cinzas derivadas de materiais no diagrama $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ e no diagrama (b) $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Capítulo 6

CONCLUSÕES

6.1 CONCLUSÕES DA PRIMERA PARTE – REVISÃO DE GASEIFICADORES DE LEITO FLUIDIZADO DE BANCADAS

A revisão da literatura cobrindo um período de 11 anos (2006-2017) que foram analisadas e estudadas diferentes biomassas (lamas de depuração, palha de arroz e cascas, plantas de pastagem, haste de algodão, casca de avelã, biomassa lenhosa, o carvão, palha de trigo, estrume de gado, bagaço de maçã, borra de café, resíduos de biomassa, shell de palmiste, etc.).

A velocidade de fluidização é um elemento importante na operação de gaseificadores e são grandes velocidades relatados para ser três vezes a fluidização mínima. A investigação mostra a influência do tipo de composição do gás de biomassa, resultante da diferença de composição e tamanho de partícula. Outro efeito observado foi relacionado com o excesso de umidade na biomassa, o que tem um efeito negativo sobre a qualidade do processo de gaseificação e o gás produzido,

Conforme revisão bibliográfica, foram utilizados diferentes materiais no leito (areia, alumina, misturas de alumino silicato, dolomita, olivina, olivina-silicato de Fe e Mg) com diâmetros de 200 a 500 μ m e uma densidade de 1200 a 2900 kg / m³ 100 alturas de leito para 300 mm. O material mais utilizado é areia (SiO₂).

Tem sido demonstrado que o aumento da altura do leito aumenta a eficiência do processo de gaseificação, enquanto a areia industrial como o meio poroso no material do leito tem sido considerado como material mais adequado para a gaseificação da biomassa com a utilização de ar enriquecido com oxigênio, de modo a alcançar reduções significativas na produção de alcatrão e melhorar a conversão de gás e de carvão, melhorando a qualidade do gás produzido.

Em escala laboratorial, geralmente os leitos são construídos em aço inoxidável (AISI 310, AISI 316L, AISI 304, 3050 aço carbono, AISI 310 SS) com capacidades na faixa de 5 kg / h a 25 kg / h apresentando as seguintes dimensões: diâmetro interior de 32 a 210 mm, altura de 700 mm até 3,050 milímetros – sendo todos alimentados por meio de resistências elétricas de 2 a 10 kW de modo a atingir temperaturas de 1.000-1.200 K.

Os objetivos dos trabalhos experimentais têm sido principalmente avaliar a influência das condições experimentais na produção de composição do gás, teor de alcatrão e eficiência gaseificador. As condições experimentais foram realizadas com uma razão de equivalência

(ER) de 0,2 a 0,50; razões de vapor / biomassa (SB) de 0,0-2,0 e a temperatura de gaseificação (T) de 750-950 ° C, utilizando diferentes catalisadores.

A partir da análise destes estudos, foi possível identificar o que se segue: a gaseificação, as condições de funcionamento têm uma grande influência sobre o perfil de temperatura do gaseificador, a composição do gás e alcatrão. Para ER menores valores, são formadas pequenas quantidades de carbono sólido (C) e metano (CH₄) no gaseificador, sendo que ambos são oxidados através do ar fornecido. Neste contexto, existe um ponto de funcionamento ótimo localizado no intervalo ER entre 0,25 e 0,35, onde a máxima eficiência do gaseificador é obtida.

A temperatura é um parâmetro importante para aumentar a concentração de CO e H₂. Com o aumento da temperatura, o aumento do teor de H₂ e CO no gás produzido sendo diminuições de CO₂ e CH₄ conteúdo. Isto é principalmente devido ao vapor de reformação de hidrocarbonetos e as reações de gaseificação de resíduos carbonáceos (reações endotérmicas), o qual promove o aumento da temperatura favorece a estas reações para a formação de H₂ e CO. Com o aumento do fluxo de ar (de alta ER), observa-se que os níveis de H₂ e CO é reduzido e o teor de CO₂ aumenta; isto é, devido à oxidação de H₂ e CO para H₂O e CO₂.

Durante gaseificação com vapor de água e as misturas de oxigênio / vapor de água, a razão de aumento do vapor / biomassa (SB) implica um aumento produção de H₂, de eficiência de gaseificação e poder calorífico do gás.

Para diminuir SB, metano e de carbono sólido são formados. Com o aumento do fluxo de vapor, ambas as espécies são reformadas para CO e H₂. Esta tendência pode ser atribuída ao aumento da reação de gás de água.

Embora o aumento da temperatura produza um aumento na produção de hidrogênio, vapor relativa biomassa aumentada pode conduzir a uma diminuição da temperatura de gaseificação. Assim, pode concluir-se que existem valores ótimos destes parâmetros que tornam possível atingir a produção máxima de hidrogênio e deve ser estudado em cada um dos casos.

6.2 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS - GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

A partir da revisão de literatura realizada com base na experiência dos principais centros de pesquisa sobre o assunto, foi possível inferir as variáveis envolvidas:

- Tipo de biomassa, que caracteriza o mesmo, teor de umidade;
- Velocidade de fluidização, densidade e granulação de leito utilizado;

- Aspectos construtivos, os materiais utilizados, dimensões e vazões utilizadas;
- As condições experimentais utilizadas e faixas de temperatura;
- Valores das condições operacionais para maximizar a qualidade do gás produzido em relação à eficiência energética, alcatrão e de conversão de carvão.

Neste contexto, a revisão bibliográfica realizada reuniu e obteve as informações mais relevantes e os principais pontos positivos de cada trabalho. Estes dados servirão como base comparativa para a concepção e construção do gaseificador, contribuindo para a obtenção de resultados que maximizam a produção e biocombustíveis energia.

6.3 CONCLUSÕES REFERENTES À REVISÃO DA LITERATURA

No entanto, a redução da temperatura no sistema de conversão térmica não seria uma alternativa adequada para mitigar processo de aglomeração em leito de gaseificação de biomassa com um elevado teor de metais alcalinos, devido à sua influência negativa sobre o rendimento energético do sistema de gaseificação.

Assim, há uma faixa de temperatura ótima a ser determinada para o funcionamento correto do gaseificador na faixa de 850-900°C abaixo da temperatura de formação de vidro e escória líquida.

Conforme a literatura, diferentes materiais foram utilizados no leito: areia de sílica, quartzo, olivina e suas misturas com Ca e Mg. As interações entre a fluidização das partículas do leito e cinzas (combustível derivado) favorecem a formação de novos materiais complexos responsáveis pelo processo de aglomeração. No caso de magnesita, a leito exibiu uma elevada tendência de aglomeração.

Os métodos para a detecção de aglomeração em leito fluidizado, são usados principalmente aqueles com base na medição em tempo real dos parâmetros operacionais do processo, incluindo a medição da temperatura e da pressão são as opções mais adequadas. O monitoramento da queda de pressão se apresenta como método mais apropriado para facilitar o processo de detecção da aglomeração e colapso do leito durante a operação do gaseificador.

Vibração foi detectada como sendo um bom indicador do início de aglomeração do leito, bem como as variações nas composições de CO, H₂ e CH₄.

6.4 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS SOBRE AGLOMERAÇÃO DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE.

Em comparação com o estudo realizado em aglomeração de leito fluidizado, a principal faixa de temperatura foi obtida em que o fenómeno ocorre para diferentes tipos de biomassa e a influência dos metais alcalinos nele presentes. Recomenda-se análise prévia de temperaturas para que estejam abaixo do ponto de fusão das cinzas e na formação de escórias líquidas.

Dados relevantes de vários materiais utilizados no leito foram obtidos e identificados os que mais propenso a aglomeração, bem como o uso de catalisadores. Os principais métodos de detecção de aglomeração foram identificados, bem como o custo e os benefícios da mesma.

Assim, a informação recolhida nesta revisão da literatura servirá para marcar todo o desenvolvimento das próximas etapas do projeto, capazes de produzir resultados que alcançar os objetivos propostos. Recomenda-se que os dados obtidos sejam utilizados em todas as etapas de verificação de parâmetros de saída do projeto.

6.5 CONCLUSÕES SOBRE MODELAGEM COM VAPOR SUPERAQUECIDO CONSIDERANDO A ENTALPIA DO VAPOR

O desenvolvimento de modelos de equilíbrio químico para o processo de gaseificação utilizando misturas de ar e vapor como agentes de gaseificação considerando entalpia de vapor apresenta-se ferramenta útil e prática para a predição do comportamento do gaseificador e devem ser corroborados através dos testes práticos.

A gaseificação com a mistura de ar com superaquecido vapor resultou no aumento da concentração de hidrogênio em até 50% comparado com gaseificação com ar, seguido pela redução do teor de CO no gás produzido.

A gaseificação com a mistura do ar com vapor de água superaquecido mostra um aumento da concentração de hidrogênio volumétrica em até 100% quando se utiliza oxigênio como fluido de gaseificação, seguido pela redução do teor de CO no gás produzido. Isto se deve ao fato da potencialização da reação de shift devido à oxidação do CO e consequente aumento de CO₂.

O maior teor de H₂ decorre do aumento na reação de shift em presença de vapor, pois poderia levar a aplicações viáveis em células de combustível, bem como na produção de gás para produção de combustíveis líquidos e produtos de maior valor agregado em bio-refinarias.

O aumento do teor de vapor provoca uma melhoria na qualidade do produto gasoso.

No caso de gaseificação usando misturas de ar e vapor superaquecido, a eficiência máxima ocorre próxima de SB variando de 0 a 1 dependendo da entalpia do vapor inserido.

O efeito da injeção de vapor superaquecido no processo resulta em um aumento na CGE do gaseificador. O CGE máxima obtida com injeção de vapor superaquecido a cerca de 75% para a gaseificação do vapor de oxigênio.

O aumento de SB pressupõe a redução do poder calorífico do gás produzido e um aumento da taxa de geração de gás.

Gaseificação de oxigênio provoca um aumento PCI de do gás e leva a um aumento significativo na produção de hidrogênio para uma concentração volumétrica em torno de 45% e uma redução na concentração de CO e aumento de CO₂.

6.6 CONCLUSÕES AGLOMERAÇÃO DO LEITO FLUDIZADO BORBULHANTE

A modelagem termodinâmica multicomponente / multifásica é uma ferramenta importante na previsão de processos relacionados às cinzas na biomassa e na combustão e gaseificação de resíduos como mostrado nas análises dos diagramas de fases analisados.

Prever a deposição de cinzas, corrosão dos trocadores de calor, aglomeração de leitos fluidizados, comportamento do leito fundido em caldeiras de recuperação e gaseificadores. São necessários dados termodinâmicos consistentes e precisos para todas as fases de cinzas que podem se formar no reator. Essas fases incluem fases iônicas líquidas e sólidas complexas, como sais fundidos e escórias de silicato, bem como uma fase gasosa de múltiplos componentes.

Estudos experimentais adicionais e avaliações termodinâmicas da química do fosfato em cinzas de biomassa são necessários. Modelos termodinâmicos para escórias de silicato fornecem previsões precisas do equilíbrio de fases e do derretimento de cinzas com baixo teor de álcalis. As previsões de fusão de escórias ricas em K₂O mostram incertezas consideráveis, e novos estudos experimentais e avaliações termodinâmicas são recomendados para o subsistema K₂O-CaO-SiO₂. Isso aumentaria a precisão da previsão de aglomeração e escória em fornos de biomassa.

Desenvolvimentos recentes foram feitos no acoplamento termodinâmico com modelos preditivos para propriedades físicas, como viscosidade, densidade e tensão superficial. Muitos sistemas líquidos multicomponentes de interesse para a química das cinzas foram modelados com esses modelos. A modelagem de equilíbrio químico pode ser usada como uma ferramenta independente ou ser combinado com outras ferramentas de modelagem de equilíbrio para prever problemas de defluidização relacionados às cinzas.

A modelagem de equilíbrio químico foi usada com sucesso em combinação com análise de combustível e dinâmica de fluidos para prever a deposição de cinzas em caldeiras de biomassa reais.

Muitos outros processos, como o comportamento de metais pesados voláteis (por exemplo, Pb, Zn) na combustão e gaseificação de resíduos, também foram previstos.

Os resultados usando modelagem de equilíbrio químico mostram duas descobertas importantes:

Cinzas no leito e silicato de potássio na forma de $K_2Si_4O_9$ na forma líquida. Essa forma líquida de $K_2Si_4O_9$, leva à formação de um revestimento pegajoso das partículas de areia de quartzo, que induzem a aglomeração do leito caso as cinzas não sejam recobertas por partículas não pegajosas, por exemplo introduzindo silicato de cálcio.

A formação na parte externa de cinzas de silicato de cálcio ($CaSiO_3$) na forma sólida é crucial para impedir o desenvolvimento de aglomerados. A falta de um leito adequado de silicato de cálcio, foi observada no caso de desenvolvimento total de aglomerados presentes em leitos de caldeiras. A formação de uma camada protetora no leito de cinza de silicato de cálcio pode ser promovida pela co-combustão de um combustível rico em cálcio, como a linhita (carvão marrom). O calcário também pode ser adicionado à câmara de combustão de um leito fluidizado.

No diagrama de fases do K_2O - CaO - SiO_2 , como entrada nos bancos de dados disponíveis (FTsalt, FToxid e FACT53), a modelagem de equilíbrio termodinâmico pode prever problemas operacionais relacionados à aglomeração do material do leito em caldeiras de leito fluidizado quando areia de quartzo é usada.

Isso é verdade apesar das limitações nas previsões de temperaturas de fusão e equilíbrios de fase para o subsistema principal em cinzas de biomassa que representam o diagrama de fase ternário K_2O - CaO - SiO_2 .

Essas limitações podem gerar um grande desvio nas temperaturas previstas do líquido em comparação com as medidas, 200–400 °C.

A a forma líquida de $K_2Si_4O_9$ é a base para o entendimento da natureza adesiva das partículas do leito. O líquido $K_2Si_4O_9$ também representado por $K_2O_4SiO_2$ no vértice de SiO_2 do diagrama de fases do sistema ternário K_2O - CaO - SiO_2 já é termodinamicamente estável à uma temperatura de 750 °C.

Esta previsão está correta em comparação com o que pode ser encontrado na para $K_2O_4SiO_2$. Isso significa que o foco deve estar no fenômeno de que cinzas lenhosas de biomassa contendo álcalis na forma de potássio com cálcio insuficiente presentes em combinação com o

uso de areia de quartzo como material do leito podem resultar na formação de revestimentos de partículas adeseivas nas temperaturas de operação para reatores de leito fluidizado usado para a conversão termoquímica de biomassa.

Pela análise realizada com o uso de SiO_2 como material do leito, verifica-se grande risco de vitrificação do leito mesmo operando em baixas temperaturas na presença de K_2O .

A análise realizada por meio do diagrama de fases de vapor superaquecido com K_2O , revela que podem existir condições de gaseificação com misturas que sejam isentas do risco de formação de compostos responsáveis pela aglomeração do leito, evitando-se escórias líquidas que podem originar a defluidização do leito.

Entretanto na maioria das condições de gaseificação com misturas haverá a formação de escória líquida na forma de hidróxido de sódio NaOH . Recomenda-se portanto a adição de CaO ou Caulim para revestimento das partículas a fim de evitar a aglomeração do leito.

Por este motivo, conclui-se que não é recomendada a gaseificação com o uso de SiO_2 juntamente com bagaço de cana devido risco de vitrificação do leito e problemas sérios de entupimento de bicos e peças importantes do equipamento construído.

A interação de vapor superaquecido com Na_2O não implica no risco de formação de fases líquidas na faixa de temperatura de vapor a serem utilizadas, resultando somente em fase sólida + H_2O .

REFERÊNCIAS

- ALJBOUR, S. H.; KAWAMOTO, K. Bench-scale gasification of cedar wood - Part I: Effect of operational conditions on product gas characteristics. *Chemosphere*, v. 90, n. 4, p. 1495–1500, 2013.
- ANDRADE, R. V. Gaseificação de Biomassa : Uma Análise Teórica e Experimental
Gaseificação de Biomassa : Uma Análise Teórica e Experimental. , p. 227, 2007.
- AYDAR, E.; GUL, S.; UNLU, N.; AKGUN, F.; LIVATYALI, H. Effect of the type of gasifying agent on gas composition in a bubbling fluidized bed reactor. *Journal of the Energy Institute*, , v. 87, n. 1, p. 35–42, 2014.
- AZARGOHAR, R.; GERSPACHER, R.; DALAI, A. K.; PENG, D. Y. Co-gasification of petroleum coke with lignite coal using fluidized bed gasifier. *Fuel Processing Technology*, , v. 134, p. 310–316, 2015.
- BALE, C. W.; BÉLISLE, E.; CHARTRAND, P.; DECTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; GHERIBI, A. E.; HACK, K.; JUNG, I.; KANG, Y.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D.; PETERSEN, S.; ROBELIN, C.; SANGSTER, J.; SPENCER, P.; ENDE, M. Van.
CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry FactSage thermochemical software and databases , 2010 – 2016. *Calphad*, , v. 54, p. 35–53, 2016.
- BALU, E.; LEE, U.; CHUNG, J. N. High temperature steam gasification of woody biomass – A combined experimental and mathematical modeling approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, , v. 40, n. 41, p. 14101–14115, 2015.
- BARISANO, D.; CANNETO, G.; NANNA, F.; ALVINO, E.; PINTO, G.; VILLONE, A.; CARNEVALE, M.; VALERIO, V.; BATTAFARANO, A.; BRACCIO, G. Steam/oxygen biomass gasification at pilot scale in an internally circulating bubbling fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, , v. 141, p. 74–81, 2016.
- BARTELS, M.; LIN, W.; NIJENHUIS, J.; KAPTEIJN, F.; VAN OMMEN, J. R.
Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. *Progress in Energy and Combustion Science*, , v. 34, n. 5, p. 633–666, 2008.
- BARUAH, D.; BARUAH, D. C. Modeling of biomass gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, , v. 39, p. 806–815, 2014.
- BEHESHTI, S. M.; GHASSEMI, H.; SHAHSAVAN-MARKADEH, R. Process simulation of biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Energy Conversion and Management*, , v. 94, p. 345–352, 2015.
- BERRUECO, C.; RECARI, J.; GÜELL, B. M.; ALAMO, G. Del. Pressurized gasification of

torrefied woody biomass in a lab scale fluidized bed. *Energy*, , v. 70, p. 68–78, 2014.

BROER, K. M.; WOOLCOCK, P. J.; JOHNSTON, P. A.; BROWN, R. C. Steam / oxygen gasification system for the production of clean syngas from switchgrass. *FUEL*, , v. 140, p. 282–292, 2015.

BURCAT, A. Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables. , n. September, 2005.

CALVO, L. F.; GIL, M. V.; OTERO, M.; MORÁN, A.; GARCÍA, A. I. Gasification of rice straw in a fluidized-bed gasifier for syngas application in close-coupled boiler-gasifier systems. *Bioresource Technology*, , v. 109, p. 206–214, 2012.

CAMPOY, M.; GÓMEZ-BAREA, A.; VIDAL, F. B.; OLLERO, P. Air–steam gasification of biomass in a fluidised bed: Process optimisation by enriched air. *Fuel Processing Technology*, , v. 90, n. 5, p. 677–685, 2009.

CHAIVATAMASET, P.; TIA, S. The characteristics of bed agglomeration during fluidized bed combustion of eucalyptus bark. *Applied Thermal Engineering*, v. 75, p. 1134–1146, 2015.

CHENG, Y.; THOW, Z.; WANG, C. H. Biomass gasification with CO₂ in a fluidized bed. *Powder Technology*, , v. 296, p. 87–101, 2016.

CHIRONE, R.; MICCIO, F.; SCALA, F. Mechanism and prediction of bed agglomeration during fluidized bed combustion of a biomass fuel: Effect of the reactor scale. *Chemical Engineering Journal*, , v. 123, n. 3, p. 71–80, 2006.

DE ANDRES, J. M.; NARROS, A.; RODRÍGUEZ, M. E. Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst. *Fuel Processing Technology*, , v. 92, n. 3, p. 433–440, 2011.

DE ANDRES, J. M.; NARROS, A.; RODRIGUEZ, M. E. Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst. *Fuel Processing Technology*, , v. 92, n. 3, p. 433–440, 2011.

DE SALES, C. A. V. B.; MAYA, D. M. Y.; LORA, E. E. S.; JAÉN, R. L.; REYES, A. M. M.; GONZÁLEZ, A. M.; ANDRADE, R. V.; MARTÍNEZ, J. D. Experimental study on biomass (*eucalyptus* spp.) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents. *Energy Conversion and Management*, , v. 145, p. 314–323, 2017.

DINIS, N.; BRUNO, V.; ROUBOA, A. Assessment on steam gasification of municipal solid waste against biomass substrates. *Energy Conversion and Management*, v. 124, p. 92–103, 2016.

DOCTORAL THESIS Aspects of Ash Transformations in Pressurised Entrained-Flow Gasification of Woody Biomass.

ELLED, A.; ÅMAND, L.; STEENARI, B. Composition of agglomerates in fluidized bed reactors for thermochemical conversion of biomass and waste fuels Experimental data in comparison with predictions by a thermodynamic equilibrium model. *Fuel*, , v. 111, p. 696–708, 2013.

FRYDA, L. E.; PANOPOULOS, K. D.; KAKARAS, E. Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass. , v. 181, p. 307–320, 2008.

G??MEZ-BAREA, A.; LECKNER, B.; VILLANUEVA PERALES, A.; NILSSON, S.; FUENTES CANO, D. Improving the performance of fluidized bed biomass/waste gasifiers for distributed electricity: A new three-stage gasification system. *Applied Thermal Engineering*, , v. 50, n. 2, p. 1453–1462, 2013.

GATTERNIG, B. Predicting Agglomeration in Biomass Fired Fluidized Beds. , p. 188, 2015.

GEORGE, J.; ARUN, P.; MURALEEDHARAN, C. Stoichiometric Equilibrium Model Based Assessment of Hydrogen Generation through Biomass Gasification. *Procedia Technology*, , v. 25, n. Raerest, p. 982–989, 2016.

HENRIQUE BORTONE NEVES. Projeto de um gaseificador de bancada de leito fluidizado borbulhante para biomassa, 2019.

HERNÁNDEZ, J. J.; ARANDA, G.; BARBA, J.; MENDOZA, J. M. Effect of steam content in the air – steam flow on biomass entrained flow gasification. , v. 99, p. 43–55, 2012.

NASCIMENTO, F.R.M.N.. Modelagem de gaseificador co-corrente utilizando diferentes fluidos de gaseificação, 2015.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy*, , v. 32, n. 9, p. 1660–1669, 2007.

JUDEX, J. W.; WELLINGER, M.; LUDWIG, C.; BIOLLAZ, S. M. A. Gasification of hay in a bench scale fluidised bed reactor with emphasis on the suitability for gas turbines. *Biomass and Bioenergy*, , v. 46, p. 739–749, 2012.

KARATAS, H.; OLGUN, H.; AKGUN, F. Experimental results of gasification of cotton stalk and hazelnut shell in a bubbling fluidized bed gasifier under air and steam atmospheres. *Fuel*, , v. 112, p. 494–501, 2013.

KARMAKAR, M. K.; DATTA, A. B. Generation of hydrogen rich gas through fluidized bed gasification of biomass. *Bioresource technology*, , v. 102, n. 2, p. 1907–13, 2011.

KHADILKAR, A. B.; ROZELLE, P. L.; PISUPATI, S. V. A study on initiation of ash agglomeration in fluidized bed gasification systems. *Fuel*, , v. 152, p. 48–57, 2015.

KIM, Y. D.; YANG, C. W.; KIM, B. J.; KIM, K. S.; LEE, J. W.; MOON, J. H.; YANG, W.; YU, T. U.; LEE, U. Do. Air-blown gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed gasifier. *Applied Energy*, , v. 112, p. 414–420, 2013.

KLINGHOFFER, N. B.; CASTALDI, M. J.; NZIHO, A. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel*, , v. 157, p. 37–47, 2015.

KUO, J. H.; LIN, C. L.; WEY, M. Y. Effect of alkali concentrations and operating conditions on agglomeration/defluidization behavior during fluidized bed air gasification. *Powder Technology*, , v. 214, n. 3, p. 443–446, 2011. a.

KUO, J.; LIN, C.; WEY, M. Effect of agglomeration / defluidization on hydrogen generation during fluidized bed air gasification of modified biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, , v. 37, n. 2, p. 1409–1417, 2011. b.

LACHKOV, V. I.; LYSENKOV, A. I.; MAMONOV, Y. V. Expressions for thermophysical properties of superheated steam. *Measurement Techniques*, , v. 42, n. 1, p. 58–60, 1999.

LAHIJANI, P.; ZAINAL, Z. A. Bioresource Technology Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed : A performance and agglomeration study. *Bioresource Technology*, , v. 102, n. 2, p. 2068–2076, 2011.

LILIEDAHL, T.; SJÖSTRÖM, K.; ENGVALL, K.; ROSÉN, C. Defluidisation of fluidised beds during gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy*, , v. 35, n. SUPPL. 1, p. 3–10, 2011.

LIN, W.; DAM-JOHANSEN, K.; FRANDSEN, F. Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors. , v. 96, p. 171–185, 2003.

LINDBERG, D.; BACKMAN, R.; CHARTRAND, P.; HUPA, M. Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion - Current situation and future developments. *Fuel Processing Technology*, , v. 105, p. 129–141, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.008>>

LIU, C.; HUANG, Y.; NIU, M.; PEI, H. ScienceDirect Influences of equivalence ratio , oxygen concentration and fluidization velocity on the characteristics of oxygen-enriched gasification products from biomass in a pilot-scale fluidized bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, , p. 1–12, 2018.

LLORENTE, M. J. F.; GARCÍA, J. E. C. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. *Fuel*, , v. 84, n. 14–15, p. 1893–1900, 2005.

MAC AN BHAIRD, S. T.; WALSH, E.; HEMMINGWAY, P.; MAGLINA, A. L.; CAPAREDA, S. C.; MCDONNELL, K. P. Analysis of bed agglomeration during gasification

of wheat straw in a bubbling fluidised bed gasifier using mullite as bed material. *Powder Technology*, , v. 254, p. 448–459, 2014.

MANYÀ, J. J.; SÁNCHEZ, J. L.; ÁBREGO, J.; GONZALO, A.; ARAUZO, J. Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidised bed. *Fuel*, , v. 85, n. 14–15, p. 2027–2033, 2006.

MARANO, J. J. Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels , Chemicals and Hydrogen Production. , n. June, 2002.

MARTÍNEZ, J. D.; SILVA LORA, E. E.; ANDRADE, R. V.; JAÉN, R. L. Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor. *Biomass and Bioenergy*, , v. 35, n. 8, p. 3465–3480, 2011.

MONTEIRO, E.; ISMAIL, T. M.; RAMOS, A.; EL-SALAM, M. A.; BRITO, P. S. D.; ROUBOA, A. Assessment of the miscanthus gasification in a semi-industrial gasifier using a CFD model. *Applied Thermal Engineering*, , v. 123, p. 448–457, 2017.

MOSELEY, J. L.; O'BRIEN, T. J. A model for agglomeration in a fluidized bed. *Chemical Engineering Science*, , v. 48, n. 17, p. 3043–3050, 1993.

MOTA, R.; KRISHNAMOORTHY, G.; DADA, O.; BENSON, S. a. Hydrogen rich syngas production from oxy-steam gasification of a lignite coal – A design and optimization study. *Applied Thermal Engineering*, , v. 90, p. 13–22, 2015.

NAM, H.; MAGLINAO, A. L.; CAPAREDA, S. C.; RODRIGUEZ-ALEJANDRO, D. A. Enriched-air fluidized bed gasification using bench and pilot scale reactors of dairy manure with sand bedding based on response surface methods. *Energy*, , v. 95, p. 187–199, 2016.

NATARAJAN, E. Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification. *Biomass and Bioenergy*, , v. 15, n. 2, p. 163–169, 1998.

NATARAJAN, E.; ÖHMAN, M.; GABRA, M.; NORDIN, A.; LILIEDAHL, T.; RAO, A. N. Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification. *Biomass and Bioenergy*, , v. 15, n. 2, p. 163–169, 1998.

NÄZELIUS, I. L.; FAGERSTRÖM, J.; BOMAN, C.; BOSTRÖM, D.; ÖHMAN, M. Slagging in fixed-bed combustion of phosphorus-poor biomass: Critical ash-forming processes and compositions. *Energy and Fuels*, , v. 29, n. 2, p. 894–908, 2015.

NIJENHUIS, J.; KORBEE, R.; LENSSELINK, J.; KIEL, J. H. A.; VAN OMMEN, J. R. A method for agglomeration detection and control in full-scale biomass fired fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, , v. 62, n. 1–2, p. 644–654, 2007.

NIKOO, M. B.; MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. *Biomass and Bioenergy*, , v. 32, n. 12, p. 1245–1254, 2008.

NILSSON, S.; GÓMEZ-BAREA, A.; FUENTES-CANO, D.; OLLERO, P. Gasification of biomass and waste in a staged fluidized bed gasifier: Modeling and comparison with one-stage units. *Fuel*, , v. 97, p. 730–740, 2012.

NIU, Y.; HAN, F.; CHEN, Y.; LYU, Y.; WANG, L. Experimental study on steam gasification of pine particles for hydrogen-rich gas. *Journal of the Energy Institute*, , n. 7, p. 1–10, 2016.

No Title. , v. 26, n. 2, p. 189–228, 2002.

NZIHOU, A.; STANMORE, B.; SHARROCK, P. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. *Energy*, , v. 58, p. 305–317, 2013.

ÖHMAN, M.; POMMER, L.; NORDIN, A. Bed agglomeration characteristics and mechanisms during gasification and combustion of biomass fuels. *Energy and Fuels*, , v. 19, n. 4, p. 1742–1748, 2005.

OLOFSSON, G.; YE, Z.; BJERLE, I.; ANDERSSON, A. Bed agglomeration problems in fluidized-bed biomass combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, , v. 41, n. 12, p. 2888–2894, 2002.

PACIONI, T. R.; SOARES, D.; DOMENICO, M. Di; ROSA, M. F.; FÁTIMA, R. De; MUNIZ, P.; JOSÉ, H. J. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. *Waste Management*, , v. 58, p. 221–229, 2016.

PASTORE, H. O. A estrutura dos silicatos. *Revista Chemkeys*, , n. 10, p. 1–20, 2018.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L. Bagasse ash. [s.l: s.n.].

PINTO, F.; ANDRÉ, R. N.; CAROLINO, C.; MIRANDA, M.; ABELHA, P.; DIREITO, D.; DOHRUP, J.; SØRENSEN, H. R.; GIRIO, F. Effects of experimental conditions and of addition of natural minerals on syngas production from lignin by oxy-gasification: Comparison of bench- and pilot scale gasification. *Fuel*, , v. 140, p. 62–72, 2015.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, , v. 14, n. 9, p. 2841–2851, 2010.

RAINEY, T. J.; COVEY, G.; SHORE, D. An analysis of Australian sugarcane regions for bagasse paper manufacture. *International Sugar Journal*, , v. 108, n. 1295, p. 640–644, 2006.

Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes Final report. , n. June, 2009.

RICHET, P.; BOTTINGA, Y. Heat capacity of liquid silicates: new measurements on NaAlSi₃O₈ and K₂Si₄O₉. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, , v. 44, n. 10, p. 1535–1541,

2003.

ROZAINEE, M.; NGO, S. P.; SALEMA, A. A.; TAN, K. G.; ARIFFIN, M.; ZAINURA, Z. N. Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash. *Bioresource Technology*, , v. 99, n. 4, p. 703–713, 2008.

SCALA, F. Particle agglomeration during fluidized bed combustion : Mechanisms , early detection and possible countermeasures. *Fuel Processing Technology*, , v. 171, n. November 2017, p. 31–38, 2018.

SCALA, F.; CHIRONE, R. Characterization and early detection of bed agglomeration during the fluidized bed combustion of olive husk. *Energy and Fuels*, , v. 20, n. 1, p. 120–132, 2006.

SERRANO, D.; SÁNCHEZ-DELGADO, S.; SOBRINO, C.; MARUGÁN-CRUZ, C. Defluidization and agglomeration of a fluidized bed reactor during *Cynara cardunculus* L. gasification using sepiolite as a bed material. *Fuel Processing Technology*, , v. 131, p. 338–347, 2015.

SEVILLE, J. P. K.; SILOMON-PFLUG, H.; KNIGHT, P. C. Modelling of sintering in high temperature gas fluidisation. *Powder Technology*, , v. 97, n. 2, p. 160–169, 1998.

SHABAKER, H.; TILLER, M. L.-; H-, J.; DIVISION, T.; PLTZER, D. R.-; SPRMGS, D.; CHARLES, J. U.S. Patent No. 6,301,546. Process for detecting, monitoring changes in property of particulate to produce synthesis gas involves sensing pressure in fluidized bed, processing collected pressure fluctuation data and comparing it over time, U.S. Patent No. 6,301,546, 2001.

SHABANIAN, J.; CHAOUKI, J. Fluidization characteristics of a bubbling gas – solid fluidized bed at high temperature in the presence of interparticle forces. , v. 288, p. 344–358, 2016.

SHARMA, T.; YEPES MAYA, D.; M. NASCIMENTO, F.; SHI, Y.; RATNER, A.; SILVA LORA, E.; MENDES NETO, L.; ESCOBAR PALACIOS, J.; VIEIRA ANDRADE, R. An Experimental and Theoretical Study of the Gasification of *Miscanthus* Briquettes in a Double-Stage Downdraft Gasifier: Syngas, Tar, and Biochar Characterization. *Energies*, , v. 11, n. 11, p. 3225, 2018.

SUN, Y.; LI, R.; YANG, T.; KAI, X.; HE, Y. Gasification of biomass to hydrogen-rich gas in fluidized beds using porous medium as bed material. *International Journal of Hydrogen Energy*, , v. 38, n. 33, p. 14208–14213, 2013.

SYSTEMS, C. E. No Title. [s.l: s.n.].

TIPPAYAWONG, N.; PANG, S.; FOURNIER, J. ScienceDirect ScienceDirect Biomass

gasification in a fixed downdraft reactor with oxygen enriched air : a modified equilibrium modeling study Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor temperature function for a long-term district heat de. *Energy Procedia*, , v. 160, p. 317–323, 2019.

UMEKI, K.; YAMAMOTO, K.; NAMIOKA, T.; YOSHIKAWA, K. High temperature steam-only gasification of woody biomass. *Applied Energy*, , v. 87, n. 3, p. 791–798, 2010.

VAN CANEGHEM, J.; BREMS, A.; LIEVENS, P.; BLOCK, C.; BILLEN, P.; VERMEULEN, I.; DEWIL, R.; BAEYENS, J.; VANDECASTEELE, C. Fluidized bed waste incinerators: Design, operational and environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, , v. 38, n. 4, p. 551–582, 2012.

VAN DER DRIFT, A.; OLSEN, A. Conversion of biomass, Prediction and Solution Methods for Ash Agglomeration and Related Problems Final Report, Non-Nuclear Energy Programme Joule 3. [s.l: s.n.].

VERDEZA, A. IMECE2015-53129. , p. 1–13, 2015.

WANG, Y.; KINOSHITA, C. M. Experimental analysis of biomass gasification with steam and oxygen. *Solar Energy*, , v. 49, n. 3, p. 153–158, 1992.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E. U.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, , v. 26, n. 1, p. 1–27, 2000.

WOO, J.; MANG, H.; HWA, B.; WON, H.; JUN, S.; YOUNG, T.; HO, J.; KU, Y.; GOO, J.; WON, M. Gasification and tar removal characteristics of rice husk in a bubbling fluidized bed reactor. *FUEL*, , v. 181, p. 942–950, 2016.

XIAO, X.; MENG, X.; LE, D. D.; TAKARADA, T. Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization. *Bioresource Technology*, , v. 102, n. 2, p. 1975–1981, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.016>>

XIE, H.; YU, Q.; YAO, X.; DUAN, W.; ZUO, Z.; QIN, Q. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil model compounds over supported nickel catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, , v. 24, n. 3, p. 299–308, 2015.

YU, C.; TANG, Z.; ZENG, L.; CHEN, C.; GONG, B. Experimental determination of agglomeration tendency in fluidized bed combustion of biomass by measuring slip resistance. *FUEL*, , v. 128, p. 14–20, 2014.

YU, M. M.; MASNADI, M. S.; GRACE, J. R.; BI, X. T.; LIM, C. J.; LI, Y. Co-gasification of biosolids with biomass: Thermogravimetric analysis and pilot scale study in a bubbling fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, , v. 175, p. 51–58, 2015.

ZAINAL, Z. A.; ALI, R.; LEAN, C. H.; SEETHARAMU, K. N. Prediction of performance of

a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. , v. 42, 2001.

ZHANG, Z. An Experimental Study of Catalytic Effects on Reaction Kinetics and Producer Gas in Gasification of Coal-Biomass Blend Chars with Steam. 2011. University of Canterbury, , 2011.

ZHOU, C.; ROSÉN, C.; ENGVALL, K. Biomass oxygen/steam gasification in a pressurized bubbling fluidized bed: Agglomeration behavior. *Applied Energy*, , v. 172, p. 230–250, 2016.

PUBLICAÇÕES

Modeling and validation of air-steam-oxygen gasification considering steam enthalpy

Francisco Regis Machado Nascimento^{*}, Electo Eduardo Silva Lora^a, Jose Carlos Escobar Palacio^a, Albert Ratner^c Diego Yepes Maya^a, Arnaldo Martinez Reyes^b, Rubenildo Vieira de Andrade^a, Tejasvi Sharma^c

^a NEST – Excellence Group in Thermal Power and Distributed Generation, Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá, Av. BPS 1303, Itajubá, Minas Gerais State, CEP: 37500-903, Brazil.

^b Universidad de Oriente, Cuba

^c Department of Mechanical Engineering, University of Iowa, Iowa, IA 52246, USA

^{*} Corresponding author: regis.nascimento@unifei.edu.br (Nascimento, F.R.M.)

Review of World Bench Scale Bubbling Fluidized Bed Gasifiers - State of the Art Gasification and bed agglomeration.

Francisco Regis Machado Nascimento^{*}, Aldemar Martínez González, Henrique Bortone Neves, Electo Eduardo Silva Lora^a, Albert Ratner^c. Jose Carlos Escobar Palacio^a, Rene Lesme, Rubenildo Vieira de Andrade^a. Tejasvi Sharma^c, Yune Shi ,

^a NEST – Excellence Group in Thermal Power and Distributed Generation, Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá, Av. BPS 1303, Itajubá, Minas Gerais State, CEP: 37500-903, Brazil.

^b Universidad de Oriente, Cuba

^c Department of Mechanical Engineering, University of Iowa, Iowa, IA 52246, USA

^{*} Corresponding author: regis.nascimento@unifei.edu.br (Nascimento, FRM)

An Experimental and Theoretical Study of the Gasification of Miscanthus Briquettes in a Double-Stage Downdraft Gasifier: Syngas, Tar, and Biochar Characterization

Tejasvi Sharma ^{1, *}, Diego M. Yepes Maya ², Francisco Regis M. Nascimento ², Yunye Shi ³, Albert Ratner ¹, Electo E. Silva Lora ², Lourival J. Mendes N. ², Jose Carlos Escobar Palacios ² and Rubenildo Vieira Andrade ²

¹Department of Mechanical Engineering, University of Iowa, Iowa 52246, IA, USA

²Mechanical Engineering Institute, Federal University of Itajubá (UNIFEI), Itajubá, MG, 37500-103 Brazil; diegoyepes@unifei.edu.br (D.M.Y.M.); regis.nascimento@unifei.edu.br (F.R.M.N.); electo@unifei.edu.br (E.E.S.L.); lourival.mendes@unifei.edu.br (L.J.M.N.); jocesobar@unifei.edu.br (J.C.E.P.); ruben@unifei.edu.br (R.V.A.)

³ Department of Engineering and Physics, St. Ambrose University, Davenport 52803, IA, USA

* Correspondente: tejasvi-sharma@uiowa.edu; Tel.: +1-319-855-3503

Received: 16 October 2018; Accepted: 15 November 2018; Published: date

APÊNDICE

Apêndice I -Resumo das principais obras sobre a gaseificação em escala de laboratório de leito fluidizado do mundo.

biomassa	Comida	material do leito	tipo Reator	objetivo	variáveis operacionais	resultados	Referência
lamas de esgotos secas	Parafuso (diâmetro interno 13,1 milímetros) (1,2 a 10 g / min.)	Areia (tamanho 250-500 micrómetros), a altura do leito (150 mm e 300).	Borbulhando fluidizado. AISI 310, Dint = 38,1 milímetros, L = 800 mm.	tempo de residência da influência de gás e a proporção de ar no ar de gaseificação	ND	Aumento da altura do leito aumenta a eficiência do processo de gaseificação	(Manya et al., 2006)
casca de arroz	Parafuso	Areia	em leito fluidizado à escala laboratorial combustão DInt = 210 mm	Pesquisar a velocidade de fluidização ótima.	ND	Velocidade fluidificação ideal 3.3 Umf, velocidade de fluidização alta (4,5-8) mostrou Umf é indesejável para a combustão	(ROZAINEE et al., 2008)
lodo de esgoto	Parafuso	Alumina, altura do leito é mantida a 100 milímetros	leito fluidizado borbulhante à escala laboratorial. (AISI 316 L), L = 700 mm, de = 32 milímetros Dint. Aquecido por um forno elétrico.	Encontrar as condições ideais para reduzir a produção de alcatrões.	ER = 0,2 a 0,4 SB = 0-1 T = 750 ° C a 850 ° C.	A adição de pequenas quantidades de alumina para o leito (10% em peso) resultou em reduções significativas na produção de alcatrão (a 42%), ao mesmo tempo melhorar o poder calorífico inferior (PCI) de conversão de gás e de carvão.	De Andres et al. (2011)
palha de arroz	Parafuso (1-1,5 g / s)	Normal de Alumina-silicato. Mistura areia de alumina-silicato e de MgO.	de leito fluidizado atmosférica Força = 73 milímetros. Aquecido por um forno eléctrico.	Para avaliar a concentração de alcatrão no produto gasoso composição.	T = 700 e 850 ° C. (A / F) = 4,28	ICP = 5,1 MJ / Nm ³ η_{frio} = 52%. η_{quente} = 61% Aglomeração foi evitada substituindo a areia de alumina-silicato de leito normal de uma combinação de alumina-silicato e de MgO.	(Calvo et al., 2012)
plantas de pastagem (feno)	Parafuso	partículas de dolomite, sílica e alumina	leito fluidizado borbulhante	Avaliar a composição do gás	T = 750 ° C	Usando sílica mostrou boa operação a 700 ° C. A temperatura não deve exceder 700 ° C. O uso de dolomita mostrou ser suficientemente estável para as condições de leito fluidizado. A alumina foi apresentada como o melhor material. ICP = 4 e 6 MJNm ³ .	(JUDEX et al., 2012)
ND	ND	ND	de leito fluidizado em fase (três fases) (modelo)	A produção de gás com baixo teor de alcatrão e a eficiência do processo de ligação.	Ar e vapor. Ar enriquecido com uma concentração de oxigênio de até 40%. T = (700-750 ° C). T = 810-820 ° C (a primeira fase)	Utilizando ar e vapor, o conteúdo de alcatrão = 31 g / Nm ³ de gás seco, η_{frio} = 0,81, PCS = 6,9 MJ / Nm ³ . Utilizando 40% de oxigênio em vez de ar. η_{frio} = 0,85, PCS = 10,8 MJ / Nm ³ . Na terceira etapa, o alcatrão = 0: 01g / Nm ³ de gás seco devido à elevada temperatura atingida na zona de reformador de gás não-catalítico.	(Nilsson et al., 2012)

biomassa	Comida	material do leito	tipo Reator	objetivo	variáveis operacionais	resultados	Referência
ND	ND	ND	leito fluidizado	Métodos para aumentar a conversão de alcatrão de carvão e minimizando o tratamento de gás secundária	ND	O uso de catalisadores, adição de vapor e ar enriquecido e injeção de ar secundário, enquanto processo de melhoria foi mostrado para ser insuficiente para atingir a pureza do gás. A fase de gaseificação tem sido identificada como o único método capaz de atingir os objetivos acima referidos,	Gomez-Barea et al. (2013)
Haste de algodão e casca de avelã	Parafuso	ND	ND	Efeitos de (ER) e vapor / combustível proporção do gás atuando	ER = 0,71 a 0,36 casca de algodão. ER = 0,68-0,25 concha avelã. = 1,69-0,52 e 2,26-0,3. Tar SB = 20 ° C, Tv = 230 ° C.	ICP = 2,49-11,28 MJ / Nm ³ PCI aumentou em 44% e 84%, alterando o agente de gaseificação ar para o balanço. Com ar, o gás de PCI e alcatrão produzida aumentou com a redução do ER.	(KARATAS; Olgun; AKGUN, 2013)
biomassa lenhosa	ND	ND	leito fluidizado borbulhante	Avaliação de gás para geração de energia produzida	Ar como agente de gaseificação.	Gás obtido apresentou um baixo valor calorífico, no entanto apropriado para geração de energia através de um motor de gás.	(Kim et al., 2013).
ND	ND	areia industrial	leito fluidizado	Para estudar os efeitos de parâmetros operacionais diferentes	T = 600 ° C a 900 ° C de temperatura Ar enriquecido com oxigênio (21 vol.% A 50 vol.%) foi analisada. taxa de fluxo de vapor de 1,08 kg / h 2,10 kg / h.	H ₂ = 22,52% em vol. Para 36,06% em vol., enquanto a CO diminuiu de 37,53% vol. Para 28,37% vol. A taxa de fluxo de vapor de 1,56 kg / h, de grande valor para a gaseificação. Com o aumento da concentração de oxigênio, a concentração de H ₂ foi aumentada de 12,36% a 20,21% com. Areia industrial como material de leito porosa era mais adequado para gaseificação de biomassa em ar enriquecido em oxigênio.	(Sun et al., 2013),
Carvão, tamanho de grão inferior a 1 mm	Parafuso	areia de sílica, o tamanho médio de partícula de 250-500 mm e densidade da partícula 1520 kg / m ³ .	pressão atmosférica leito fluidizado borbulhante. Dois tubos de aço inoxidável verticais, DINT = 73,6 mm, Lint = 1,010, Dext = 97,18, Lext = 1.800 milímetros. Llecho = 380 mm; escala laboratorial.	Influência do agente de gaseificação na composição do gás no gás de síntese	misturas de ar, de oxigênio e de vapor. T = 800-950 ° C. ER = 0,23 e usando ar como um agente de gaseificação. ER = 0,21 com base em misturas de vapor de água e oxigênio.	ICP = 9,21 MJ / Nm ³ , T = 800 ° C, ER = 00:23 (Ar) PCI = 9,21 MJ / Nm ³ , T = 800-950 ° C, ER = 0,21 (ar + vapor) O experimentos de gaseificação de oxigênio / vapor deve ser realizada a temperaturas inferiores a 900 ° C, para evitar qualquer aglomeração da gaseificação de alta temperatura bed.For usando oxigênio e mistura de ar no leito e aglomeração foi evoluiu preocupação primária.	(Aydar et al., 2014)

biomassa	Comida	material do leito	tipo Reator	objetivo	variáveis operacionais	resultados	Referência
ND	ND	ND	leito fluidizado borbulhante	nível de torrefacção e a influência da pressão sobre a composição dos gases	A gaseificação com oxigênio / vapor	Os resultados mostraram um aumento no rendimento de gás com pressão e grau de torrefacção. O aumento da pressão resulta em maior teor de CH ₄ e CO ₂ , enquanto os níveis de H ₂ e CO diminuiu. As pressões mais elevadas que levaram ao aumento do alcatrão.	(Berrueco et al., 2014)

						Para um elevado grau de torrefacção foram observadas pequenas quantidades de alcatrão e de distribuição de peso molecular mais leve.	
Carvão e coque de lenhite (20%)	Parafuso (0,0384g / s)	Areia de sílica, 2600 kg / m ³ , d = 250 µm.	fluidizado escala de planta piloto de leito, de aço inoxidável, Dint = 7 cm, L = 50 cm, e bordo livre com um diâmetro de 15 cm e altura de 1m	Influência do agente de gaseificação na composição do gás no gás de síntese	Temperatura = 800 ° C proporção de vapor para O ₂ (em ar) constante em 1,8	Rendimento de produção do gás obtido (até / kg 61,0 mol) de H ₂ + CO rendimento (até 33,2 mol / kg), a eficiência de carbono (até 70,2%) e poder calorífico inferior (até 9020 kJ / m ³). Aumentando a proporção de equivalência de desempenho melhorou de gaseificação, gás e PCI relação H ₂ / CO diminuiu.	(AZARGOHAR et al., 2015)
biomassa lenhosa	ND	ND	alotérmica gaseificação construído um curto tubo de aço inoxidável.	Investigaram as características de conversão de biomassa lenhosa em gás de síntese	vapor de alta temperatura (877 ° C e 1000 ° C).	À temperatura de 1000 ° C relativamente elevadas concentrações de H ₂ e PCI = 09:10 MJ / Nm ³ (85% mais elevada) do ar de gaseificação, fracção molar H ₂ variando de 50% a 60%. A razão molar de hidrogénio para monóxido de carbono é de cerca de 2,5 na gaseificação do vapor, enquanto que o ar de gaseificação que a razão foi de 0,53. Recomenda-se que, para a gaseificação do vapor de 1000 ° C, o SB deve ser maior do que 1,3	(BALU, Lee, Chung, 2015)
Switchgrass. switchgrass	ND	ND	de leito fluidizado à escala piloto / h 25 kg. Dext = 489 mm L = 3,050 milímetros 3050 aço carbono, o tubo foi revestido com isolamento microporoso 19 milímetros seguido por 137 mm de refratário, o que resulta em um diâmetro interno de 178 mm. 8 kW para o aquecimento do reator	Avaliar a produção e composição do gás de síntese obtido a partir da gaseificação de biomassa	A gaseificação com vapor de água e oxigénio pressurizado (a 1 bar) T = 650 e 900 ° C. ER = 0,21 e 0,38.	uma concentração máxima de hidrogénio no gás produzido foi obtida 45% (% v / v), enquanto que CO foi de aproximadamente 35%	(Broer et al., 2015).

biomassa	Comida	material do leito	tipo Reator	objetivo	variáveis operacionais	resultados	Referência
lenhite carvão 833 kg / m ³ , D = 400 µm		Areia (2,7 kg 2650 kg / m ³ , D = 500 mm), Leito = 30,5 cm	leito borbulhando tubo de aço inoxidável 304, Dint m = 0,0762, L = 1,651m aquecedores de cerâmica capaz de atingir a temperatura de funcionamento (1023 K)	modelo computacional de dinâmica de fluidos (CFD) para otimizar a produção de gás de alto teor de síntese de hidrogénio e eficiência frio	Oxigénio e vapor, como agentes de gaseificação. até 600 K, T = 1,023 K	Máxima concentração de 50% de hidrogénio (base seca), com baixos índices de oxigénio para carbono e o desempenho frio mostrou na faixa de 80 a 90%.	(Mota et al., 2015)
biomassa Bio-sidos	Parafuso 1,4 kg / h	Areia de sílica, Lleito = 0.25m	escala piloto de leito fluidizado borbulhante Dext = 100 mm, L = 1,2 m. aquecedores elétricos.	Para avaliar o efeito catalítico de minerais na produção de gás a partir de bio-sólidos misturados com biomassa	Vapor superaquecido, 3,5kh / h T = 850 ° C	O estudo a 800 ° C mostrou que a biomassa, tal como gramíneas, pode catalisar as reações virgatum porque as cinzas continham uma proporção elevada de potássio, um excelente catalisador para a gaseificação. A conversão rendimento de gás e carbono diminuiu de 1,38 para 0,47m ³ / kg e 82-36%, respectivamente, como a proporção de sólidos na biocombustível	(YU et al., 2015)

						<p>aumentou de 0% a 100%. No mesmo intervalo, o alcatrão aumentou 10,3-200 g / Nm³, enquanto a concentração de amoníaco aumentou de 1660 a 19200 ppm. Não recomendado mais de 25% de bio-sólidos no fornecimento de combustível para manter uma gaseificação razoável.</p>	
grânulos de lenhina obtida a partir da palha do trigo	Parafuso	A areia de sílica, sozinhos ou misturados com minerais baratos	leito fluidizado borbulhante, que funciona à pressão atmosférica, de aço e isolados com refratário. 0,2 m Secção quadrado 3,7, Dint = 0,08 M, L = 1,5 m. aquecedores elétricos.	Avaliar o efeito catalítico de minerais na produção de gás	T = 850 ° C	<p>O uso de minerais naturais melhorou gaseificação de lignina. A presença de dolomita levou a um maior teor de H₂ e os níveis mais baixos de C n H m e alcatrão.</p> <p>O aumento da taxa de fluxo e a temperatura do vapor que favorece a formação de H₂, enquanto hidrocarbonetos (CnHm) e o teor de alcatrão reduzido.</p> <p>O aumento (ER) também diminuiu hidrocarbonetos e alcatrão (PCS) do gás foi reduzida. No entanto, como o tempo de residência no gaseificador piloto foi elevado, obtiveram-se rendimentos mais elevados do gás e das concentrações de H₂ e CH₄, enquanto que o teor de alcatrão reduzido.</p>	(Pinto et al., 2015)

Apêndice I-Resumo das principais obras sobre a gaseificação em escala de laboratório de leito fluidizado no mundo (continua ...)

biomassa	Comida	material do leito	tipo Reator	objetivo	variáveis operacionais	resultados	Referência
estrupe bovino	Parafuso 8 kg / min	ND	banco de leito fluidizado. Aquecido utilizando um forno eléctrico ajustada para 500 ° C.	Os efeitos da temperatura, razão de equivalência ajustado (ER) e a concentração de oxigênio nos produtos gasosos.	ar enriquecido	Composição de H ₂ (2,1 e 11,5%) e CO (20,3 5,9%) aumentou com um aumento na temperatura e concentração de oxigênio. A variação de CO ₂ (16,8 e 31,6%) foi afetado principalmente pelo grau de concentração de oxigênio em que o agente de gaseificação.	(NAM et al., 2016)
serragem de pinho	ND	ND	Do banco de descarga para baixo com pescoço com uma estrutura de cone duplo	gás rico em hidrogênio recebendo	Ar-vapor elevada a temperatura	Com o aumento da temperatura de 700 ° C a 950 ° C, a fracção de volume de H ₂ aumenta para 23,38% e 44,79%, aproximadamente o dobro. A reação com o vapor é inibida após a temperatura ter atingido 900 ° C. A fracção de volume de CO atinge o valor mínimo de 850 ° C, e, em seguida, aumenta com o aumento da temperatura. A fracção em volume de CO ₂ diminui lentamente com o aumento da temperatura.Com aumento do fluxo de vapor de 0,3 kg / h a 0,9 kg / h, a fracção em volume de H ₂ aumenta de 37,1% para 47,7% na temperatura qualidade 900°C.Considerando do gás de gaseificação , quando o fluxo de vapor é de 0,6 kg / h temperatura de gaseificação é de 900 ° C, o rendimento de gás hidrogênio e atinge o valor máximo de 2, 69 m ³ / kg e 1,02 g / kg, respectivamente.	(NIU et al., 2016)

Resíduos do agronegócio brasileiro: bagaço de maçã, pó de café e serragem pyrolyzed.	ND	ND	razão reator e aqueceu-se a 20 ° C / min.	Para avaliar o potencial de gaseificação do vapor de três avaliando a sua produção cinética da reação e gás de síntese.	T = 650 850 ° C. P = 0,05 a 0,3 bar	Concentrações mais elevadas de H2 e CO foram encontrados na faixa de 50-80% de conversão para a proporção de H2 / CO diminuiu com o aumento da temperatura. amostras pirolisadas exibiu maior teor de carbono e menor teor de matéria volátil do que biomassa original.	(PACIONI et al., 2016),
--	----	----	---	---	--	---	-------------------------

NA: Não disponível.

Apêndice I -Resumo das principais obras sobre a gaseificação em escala de laboratório de leito fluidizado no mundo (continua ...)

biomassa	Comida	material do leito	tipo Reator	objetivo	variáveis operacionais	resultados	Referência
casca de arroz	ND	Dolomite calcinada e olivina	Borbulhando fluidizado à escala laboratorial. Mossa = 0,067m, G = 1,55 5 kg / h de capacidade. escala de laboratório. Eléctrico aquecedor de 10 kW para o ar (400 ° C). aquecedor eléctrico para o reator (1000 ° C)	Para avaliar os efeitos de condições de funcionamento e utilização de catalisadores.	T = (600-900 ° C) 0,15-0,3 ER	Com o aumento da temperatura de reação e o RE, as concentrações de CO e CO2 no gás do produto diminuída. Também observaram ligeiros aumentos na concentração de CH4 e H2 com o aumento da temperatura, o que resulta em uma diminuição tanto do calor do gás e da eficiência de gás frio. O aumento da temperatura de reação e ER diminuiu alcatrão. A adição de dolomite calcinada e olivina o material do leito reduzida a quantidade de alcatrão.	(Woo et al., 2016),
alfafa sedimento e palha de trigo paletes. 1000 e 1200 kg / m3	semi-continua de alimentação contínuo, inclinado parafuso 0,5-10 g / min.	Areia de sílica, D = 367 micrómetros, densidade de 2200 kg / m3, Ufmin = 0,016 m / s = 150 milímetros Lleito.	de leito fluidizado AISI 310, Dint m = 0,040, L = 1,5 m. Aquecida a 1000 ° C com um forno eléctrico 5 KW	Avaliar os efeitos das condições operacionais no ar de gaseificação.	ER (00:20 - 00:35) T = 850 ° C	Gás pellets de alfafa Produto HVH = 4,1 MJ / Nm3, com um rendimento de gás 1,66 Nm3 / kg) η_{frio} = 42% e a eficiência de conversão de carbono 72%. ER = 0,35, onde OPIMA1,7 kg / Nm3, no alcatroa gás. A palha de trigo atinge o seu melhor desempenho com um relacionamento onde RE = 0,30 e PCS = 4 MJ / Nm3 η_{frio} = 37% com um teor de alcatrão de 58,7 g / Nm3. Em geral, o conteúdo médio de hidrogênio gasoso na produção de dois a biomassa foi baixa e enquanto estas matérias-primas não resultam adequados para a produção de hidrogênio.	Shiplu Sarker (2015)

Resíduos plásticos	Semi contínua, duas válvulas rotativas.	olivina leito, um neo-silicato de Fe e Mg, d = 200-400 mm, densidade de 2900 kg / m ³ . Ufmin = 0,7 m / s = 850 ° C Tleito	de leito fluidizado, um reator cilíndrico, Dint = 0,381, L = 5,90 m, e uma energia térmica máxima de cerca de 400 kW. gases aquecidos e três fornos eléctricos externos	Obtenção do ER valor desejado e a temperatura de gaseificação.	ar de gaseificação (er = 0,2 a 0,3 Tar = 700 ° C T = 840-930 ° C	Em conclusão de que a unidade foi operada sob condições de estado estacionário térmico e químico para valores da razão de equivalência na faixa desde 0,2 a 0,3, a temperatura da zona de reação de gaseificação variou na faixa de 840-930 ° C, que é suficientemente alta para permitir carbono conversão.	Umberto Arena (2014)
--------------------	---	---	---	--	--	--	----------------------

NA: Não disponível.

biomassa	Comida	material do leito	tipo Reator	objetivo	variáveis operacionais	resultados	Referência
pastilhas de pinheiro, d = 6 mm, L = 15 e comprimento de 20 mm) de pinheiro e eucalipto de resíduos, d <10 mm. A biomassa foi pré-traçada por moagem, secagem ao ar e peneiração sob condições atmosféricas	Parafuso	17 kg de areia (elevado teor de quartzo, de tamanho de partícula na faixa de milímetros mme1000 355).	borbulhando escala piloto de leito fluidizado. Térmica de energia 80 kWh, isolado e em aço inox AISI 310 SS. Mossa = 0,25 m L = 2,3 m, = m Lestática0.23	Para analisar a influência dos parâmetros de processo na composição da produção e eficiência do gás.	pressão atmosférica, a velocidade de gás superficial de 0 a 0,30 m / s, T = 700-870 ° C a ER = 0,17 a 0,36.	Os resultados mostram a seguinte composição do gás (numa base volumétrica) 14,0-21,4% de CO, 14,2 para 17,5% de CO ₂ , 3,6 a 5,8% CH ₄ , 1,3 a 2,4% C ₂ H ₄ , 2,0 para 12,7% de H ₂ e 48,9-61,1% de N ₂ . PCS = 4,4 e 6,9 maiores valores MJ / Nm ³ sendo observada durante as experiências com a razão de equivalência menor. A produção específica de gás seco era entre 1,2-2,2 Nm ³ / kg de biomassa (base seca) ηfrio =41,1-62,6%. A eficiência de conversão de carbono 60-87,5%	DT Pio (2016)
shell de palmiste. Dimensões: 0,355 a 0,500 mm e 1,0-2,0 mm.	Parafuso (1,1-1,8 kg / h).	ND	leito fluidizado com aquecedores externos. Mossa = 0,15 m L = 2,5 m	Para investigar a gaseificação catalítica com vapor e adsorção para a produção de hidrogênio.	Vapor superaquecido (250-300 ° C). Flui = 3-5 vezes a velocidade mínima. T = 675 ° C S / B = 2,0 p / p, em peso. catalisador para a razão de biomassa de 0,1% em peso.	A composição máxima de H ₂ = 84,62% do rendimento de gás é 91,11 g de biomassa H ₂ / kg. PCS = 10,92 a 17,02 MJ / Nm ³ . A eficiência de conversão de carbono e gaseificação de 25,66-42,95% e 20,61-41,95%, respectivamente. Observou-se o teor máximo de H ₂ a uma velocidade mínima de 0,21 m / s no S / B de 2,0, o catalisador para a proporção de biomassa de 0,1 e uma temperatura de 675 ° C. A adição de CaO aumentada gradualmente H ₂ no produto gasoso. Para a razão A / B de 0,5-1,0, a concentração aumenta para 62,52% em volume de 82,11% vol. Esta concentração aumentada para 84,86%, em volume, a razão A / B de 1,5.	Zakir Khan de 2014

Resíduos de madeira. D = 0,51 mm, 1-2,5 mm, 2,5-5 mm.	ND	Areia de sílica. D = 0,5 mm	leito fluidizado. (G = 3,5 m, d = 0,3 m. De aço inoxidável com uma espessura de 0,3 uM. Aqueceu-se a 900 ° C durante dois aquecedores eléctricos de 2 kW.	Para estudar o efeito da relação de vapor / biomassa temperatura do reator e o tamanho das partículas sobre a produção de hidrogênio e de alcatrão.	Com o agente de gaseificação de vapor. Vfmin = 0,1-0,14 m / s. Vfnom = 0,12-0,25 m / s. T = 700-900 ° C, 0,5-1,0 SB =	O rendimento máximo H2 = 60,1 g / kg de madeira. Para T = 900 ° C. O rendimento de alcatrão diminui variando 15,08-12,05 0,5 a 0,8 SB (p / p) de alcatrão. Redução significativa na produção de gás de síntese com o aumento da temperatura do reator. Uma diminuição no tamanho de partícula conduz a um aumento significativo na produção de hidrogênio. O rendimento diminui o alcatrão que variam 15,08-12,05 proporção vapor / biomassa de 0,5 a 0,8.	Fremaux Sylvain et al. (2015)
--	----	-----------------------------	--	---	---	--	-------------------------------

NA: Não disponível.

biomassa	Comida	material do leito	tipo Reator	objetivo	variáveis operacionais	resultados	Referência
resíduos de madeira	ND	ND	escala laboratorial de leito fluidizado de 3,5 metros de comprimento e 0,3 metros de diâmetro.	Determinar as condições ótimas de produção de H2 com ele mais baixo teor de alcatrão no gás.	Gaseificação catalítica. A mistura de ar e vapor. Os compostos catalisadores (Ni / CeO2 / Al2O3, Ni (NO3) 2 6H2O).	Com este aumento de temperatura de 750 ° C a 900 ° C aumenta significativamente a produção de hidrogênio. Eles sugeriram que o Ni / CeO2 / Al2O3 é mais adequado para a produção de hidrogênio e de conversão de biomassa para o Ni / Al 2 O 3.	WX Peng de 2017

NA: Não disponível.

biomassa	ER	Temperatura (° C)	H2 (%)	CO (%)	H2 / CO	PCI (MJ / Nm3)	Referência
serragem de pinho	0,20-0,45	750-850	7,00-9,50	10h00 às 18h00	0,39-0,95	3,70-6,30	PI Narv et al. 1996
Serragem	2,07-3,79	730-890	7,23-11,81	5,08-9,25	0,78-2,32	2,93-5,05	Yan C et al., 2006
Serragem	0,148-0,203	750-865	2,45-3.11	20,64-25,80		4,89-6,92	JP Simanjuntak de 2015
pó de madeira	0,25-0,37	750-900	7,00-9,50	16,00-28,00	0,25-0,60	3,32-5,83	Zherngshun et al., 2003

As aparas de madeira e borracha	0,30-0,49	730-773	13,9-15,50	27,00-31,60	0,44-0,57	4,34-4,71	Sommas Kaewluan 2011
resíduos pine	0,23-0,30	786-830	5,00-7,00	14,00-16,00	0,36-0,50	4,40-5,90	DT Pio de 2017
pellet pine	0,22-0,30	802-854	8,00-12,70	16,00-18,00	0,44-0,79	4,40-6,10	
Eucalipto	0,17-0,36	700-818	3,00-7,00	14,00-21,40	0,21-0,5	4,40-6,90	
madeira	0,25-0,30	700-800	11.00	10.10	1.01	4,00-6,00	Johannes W. Judex de 2012
Wood Pellets	0,19-0,32	750-800	14,50-16,50	11,80-16,10	1,23-1,40	4,70-5,70	Jovem Doo Kim de 2013
pellet Biomassa	0,22-0,27	830-990	16,00-17,00	19,00-19,80	0,81-0,89	5,55-5,59	Duleeka Sandamali de 2014
lodo de esgoto seco	0,25-0,35	850	4,60-8,80	8,40-10,30	0,55-1,05	3,60-4,80	Joan J. Manya de 2006
lodo de esgoto seco	0,22-0,50	807-831	14,10-29,00	9,20-13,80	1,02-3,15	5,04-6,81	Young-Kon Choi de 2017
lodo	0,29-0,33	636-829	12,23-28,77	7,36-11,61	1,05-3,91	4,71-6,58	Young-Kon Choi de 2016

Apêndice II - Gaseificação de gaseificação de biomassa com ar num leito fluidizado (... continuação)

biomassa	ER	Temperatura (° C)	H2 (%)	CO (%)	H2 / CO	PCI (MJ / Nm3)	Referência
paletes de palha de trigo.	0,20-0,35	850	2,85-4,21	8,48-16,52	0,17-0,50	3,17-4,26	Shiplu Sarker de 2015
casca de arroz	0,15-0,30	600-900	2,00-3,00	4,00-12,00	0,17-0,75	1,30-2,50	Jin Woo Kook de 2016
casca de arroz	0,20-0,25	730-830	0,40-7,70	15,40-19,00	0,02-0,51	4,70-6,20	Xiuli Yin de 2002
palha de arroz	(0,45-0,579)	700-850	6,00-10,00	10h00 às 18h00	0,60-1,00	5.14	LF Calvo 2012
Bagaço da cana-de-açúcar	0,17-0,22	670-970	6,00-9,00	11,50-18,50	0,32-0,78	3,40-5,00	Edgardo 1996

Bagaço da cana-de-açúcar	0,23-0,28	741-802	3,39-4,79	8,14 9,68	0,35-0,59		Jaiver Efren Jaimes de 2014
Bagaço da cana-de-açúcar	0,30-0,50	800-850	2,50-9,64	6,00-18,96	0,13-1,60	1,63	Robert José Macías de 2014

Apêndice III -misturas de gaseificação de ar - vapor de leito fluidizado gaseificadores de leito.

biomassa	ER	SBR	Temperatura (° C)	H2 (%)	CO (%)	H2 / CO	H2 g / kg BIOM.	PCI (MJ / Nm3)	Referência
madeira	0,19-0,35	0,18-0,45	727-805	19,50	35,3	1,81	17,8	4,8-5,9	Manuel Campo et ai., 2009
resíduos de madeira em aparas	ND	1.0	700-900	ND	ND	ND	(1,22-1,66) *	10,83- 13,72	Sylvain Fremaux,
resíduos de madeira	0,17	0,71	823	24,71- 42,52	20,22- 24.26	1,22 1,84	ND	ND	WX Peng de 2017
aglomerados de madeira	ND	0,50-1,20	650-870	34,10-37,20	16,80-24,40	1,40-2,21	ND	ND	P Christoph et al., 2011
Pellets e serragem	ND	0.80	730-750	27,00-29,00	32,00-34,00	0,80-0,90	ND	13.00	W. L Saw, 2012
Serragem	0,00-0,37	1,6	ND	27,6-46,8	15,5-20,2	ND	62,00-128,00	ND	S. VOLTA 1998
Serragem	ND	0,4-1,0	600-1000	35,00-58,00	21,00-35,00	1,0-2,76	ND	ND	Detournay M. et al., 2011
Bagaço da cana-de-açúcar	,29-,34	0-0,50	700-900	12,00- 4,00	ND	ND	(0,05-0,46) *	6,05-8,30	ACC Chang et al., 2011
Bicarbono bagaço de cana	ND	ND	750-950	57,74-76,81	9,00-20,00	4,51-5,00	(100,27-187,25) **	ND	Qari Waheed MK de 2016
casca de arroz	ND	ND	700-800	38,80-42,62	19,98-29,26	1,33-2,13	ND	11,1-12,1	Boateng AA, et al., 1992

Legenda: (ER). razão de equivalência de ar (SBR). Proporção de vapor / biomassa * m3 / kg ** mmol / g, NA: Não disponível.

Apêndice III -misturas de gaseificação de ar - gaseificadores de vapor de leito fluidizado (... continuação)

biomassa	ER	SBR	Temperatura (° C)	H2 (%)	CO (%)	H2 / CO	H2 g / kg BIOM.	PCI (MJ / Nm3)	Referência
amêndoa casca	ND	1,5-2,5	600-750	57,77-84,62	ND	ND	10,90-150,99	ND	Y Susana et al., 2014
amêndoa casca	ND	2,0	675	62,52- 84,62	4,27 15,93	3,92-19,81	32,21- 91.11	10,92-17,02	Zakir Khan de 2014
biomassa	ND	0,8-2,0	720-920	52,70-71,50	8,00-25,00	2,11-8,94	(0,33-0,62) *	ND	S Tao et al., 2012
Eulália (Miscanthus) x Giganteus	ND	1,0-1,1	815-880	41,66-45,89	23,98-25,64	1,62-1,91	ND	ND	Rudy M et al., 2011
lodo	0,3	0,5-1,0	750-850	13,3-16,8	7,5-9,1	1,46-2,24	ND	3,7-4,0	Juan M. et al., 2011
lodo	ND	ND	600-900	30,1-46,4	ND	ND	ND	ND	Hanhui Li de 2015
estrume de porco	ND	0,3-0,9	ND	40,0-45,0	7-13	3,08-6,43	ND	7,8-8,4	Xiao et al., 2010

Legenda: (ER). razão de equivalência de ar (SBR). Proporção de vapor / biomassa * m3 / kg ** mmol / g, NA: Não disponível.

Apêndice IV-Gaseificação com misturas de vapor - oxigênio em gaseificadores de leito fluidizado

biomassa	ER	SBR	T (0 ° C)	H2 (%)	CO (%)	H2 / CO	H2 g / kg BIOM.	PCI MJ / Nm3	Referência
madeira	(0,24 a 0,38) ** (21-40%)	0-0,63	755-840	8,10-25,70	11,90-28,50	0,28-2,16	18,00-37,00	4,80-9,30	Manuel C et al., 2009
Wood Pellets	0,20-0,40	0,90-1,50	650-950	19,4-21,9	28,70-33,70	0,59-0,76	ND	ND	H Siedlecki et al., 2011
resíduos de madeira e da floresta	0,31-0,46	0,50-0,75	823-886	13,00-15,00	9,00-13,00	1,00-1,67	ND	ND	Ikka H 2011
lascas de pinheiro	0,24-0,51	0,48-1,11	785-830	13,8-31,7	42,5-52,0	0,27-0,75	ND	10,3-13,5	Javier G et al., 1999

Carvão e biomassa	0,30-0,42	0,41-0,51	940-1021	17,00-21,96	28,26-36,64	0,53-0,78	ND	ND	KezhongL et al., 2010
biomassa	0,2-0,4	0,47-0,98	700-900	23-32	30-37	0,45-1,77	ND	11,6-12,5	Y. Wang, 1992
aglomerados de madeira	0,25-0 23	0,21-0,41 (0,47-1,09) ***	700-850	22,00-26,00	25,00-28,00	0,79-1,04	ND	4,71-4,99	Ruoppolo Giovanna, et al. 2013
Resíduos agrícolas	0,36-0,38	0,81-1,10	700-830	18,00-21,00	28,00-31,00	0,58-0,75	ND	ND	Meng Xiangmei 2011
resíduos de biomassa	0,33	0,50	ND	28,00-30,00	34,00-36,00	ND	ND	10,00-12,00	Barisano D., 2014
carretel de esterco	(0,1-0,4) ** (21-40)	ND	630-800	2,10-11,50	5,90-20,30	ND	ND	2,04-8,00	Hyungseok Nam de 2016
Gramma (Panicum virgatum)	ND	(0,21-0,38) ***	705-880	15,00-23,00	25,00-34,00	ND	ND	8,80-13,20	Broer Karl M. 2015

Legenda: (ER). proporção de oxigênio estequiométrica de combustível real de combustível / oxigênio (SBR). Proporção de vapor / biomassa. PCI. Poder calorífico do gás. * Nm3 seco. **. Ar enriquecido com vapor. *** vapor de oxigênio., NA: Não disponível.

Apêndice V- Resumo das principais obras da gaseificação de leito fluidizado para o estudo da aglomeração e colapso leito (continuação ...).

Biomassa	Material do leito	Gaseificador	Metas	Condições experimentais	Resultados	Referência
cachos vazios vindos de processamento de frutas palma africano	Areia de sílica	escala piloto de leito fluidizado borbulhante	Efeito da temperatura sobre um leito de gaseificação desempenho fluido.	T = 650-1,050 ° C ER = 12:25.	PCS = 5,37 e 5,88 (MJ / Nm3), o rendimento de gás seco 2,04 e 2,0 (Nm3 / kg), a conversão de carbono de 93% e 85%, η_{frio} = 72% e 71%. Aglomeração sob condições de temperatura elevada, os autores propõem fazer gaseificação uma temperatura mais baixa (770 ° C) do que a temperatura de fusão das cinzas.	(LAHIJANI; Zainal, 2011) Universiti Sains Malaysia,
cana-de-Gigante, doce bagaço de sorgo e de bagaço de azeitona.	Quartz olivina	de leito fluidizado à escala laboratorial atmosférico.	Avaliar a tendência de aglomeração	ND	defluidização temperaturas de cana-de-gigante, bagaço sorgo 790 ° C e 810 ° C, de bagaço de azeitona 830 ° C e 850 ° C.	(Fryda; Panopoulos; KAKARAS, 2008)

						Universidade Técnica Nacional de Atenas, Grécia
Casca, alfafa, cana de alpista, bagaço, polpa de azeitona e cana-de palha.	ND	banco de leito fluidizado (5 kW).	Para estudar as características e mecanismos de sinterização.	ND	As interações entre as partículas do leito de fluidização e cinzas (combustível derivado) favorecem a formação de novos materiais complexos reesposais o processo de aglomeração. Temperaturas iniciar a aglomeração entre 840-1020 0C. O resíduo mostrou aumento da resistência à aglomeração e defluidização (T> 1020 ° C)	Ohman, Pommer, e Nordin, 2005) Tecnologia de Energia e Processo térmica Química da Universidade Umeå, na Suécia
casca de arroz, bagaço, palha de cana de açúcar e resíduos de polpa de azeitona.	óxido de cálcio e quartzo	leito fluidizado	Para avaliar a temperatura à qual começa o processo de aglomeração de partículas sólidas.	ND	A temperatura de sinterização inicial de bagaço e cascas de arroz eram acima de 1000 ° C independentemente do material do leito. No caso da palha de cana-de-açúcar e de resíduos de azeitona eram relativamente pequenas (900 - 1000 ° C). A redução da temperatura inicial de aglomeração é devida, principalmente, à maior concentração de óxidos alcalinos presentes nas cinzas, o que leva à formação de compostos de baixo ponto de fusão.	(NATARAJAN et al., 1998) Universidade Anna, Índia,
Crescente de energia Cynara cardunculus	Areia de sílica	leito fluidizado.	Estudar defluidização tempo e o comportamento da aglomeração	condições ótimas (L / umf= 6)	areia de sílica aglomerada nas placas de forma indicaram menor do que os aglomerados formados no leito de sepiolite	(SERRANO et al., 2015), Universidade Carlos III de Madrid
	Sepiolite (Mg8Si12O30 (OH) 4 (OH2) 48H2	leito fluidizado.	Estudo defluidização tempo e comportamento de aglomeração.	condições ótimas (L / umf= 4)	A sepiolite mostraram um aumento considerável na defluidização tempo em comparação com a areia de sílica. Os peletes tinha uma forma cilíndrica e maior	

--	--	--	--	--	--	--

Biomassa	Material do leito	Gaseificador	Metas	Condições experimentais	Resultados	Referência
cachos vazios vindos de processamento de frutas palma africano	Areia de sílica	escala piloto de leito fluidizado borbulhante	Efeito da temperatura sobre um leito de gaseificação desempenho fluido.	T = 650-1,050 ° C ER = 12:25.	PCS = 5,37 e 5,88 (MJ / Nm ³), o rendimento de gás seco 2,04 e 2,0 (Nm ³ / kg), a conversão de carbono de 93% e 85%, η_{frio} = 72% e 71%. Aglomeração sob condições de temperatura elevada, os autores propõem fazer gaseificação uma temperatura mais baixa (770 ° C) do que a temperatura de fusão das cinzas.	(LAHIJANI; Zainal, 2011) Universiti Sains Malaysia,
cana-de-Gigante, doce bagaço de sorgo e de bagaço de azeitona.	Quartz olivina	de leito fluidizado à escala laboratorial atmosférico.	Avaliar a tendência de aglomeração	ND	defluidização temperaturas de cana-de-gigante, bagaço sorgo 790 ° C e 810 ° C, de bagaço de azeitona 830 ° C e 850 ° C.	(Fryda; Panopoulos; KAKARAS, 2008) Universidade Técnica Nacional de Atenas, Grécia
Casca, alfafa, cana de alpista, bagaço, polpa de azeitona e cana-de palha.	ND	banco de leito fluidizado (5 kW).	Para estudar as características e mecanismos de sinterização.	ND	As interações entre as partículas do leito de fluidização e cinzas (combustível derivado) favorecem a formação de novos materiais complexos reesponsais o processo de aglomeração. Temperaturas iniciar a aglomeração entre 840-1020 0C. O resíduo mostrou aumento da resistência à aglomeração e defluidização (T> 1020 ° C)	Ohman, Pommer, e Nordin, 2005) Tecnologia de Energia e Processo térmica Química da Universidade Umeå, na Suécia
casca de arroz, bagaço, palha de	óxido de cálcio e quartzo	leito fluidizado	Para avaliar a temperatura à	ND	A temperatura de sinterização inicial de bagaço e cascas de arroz	(NATARAJAN et al., 1998)

cana de açúcar e resíduos de polpa de azeitona.			qual começa o processo de aglomeração de partículas sólidas.		eram acima de 1000 ° C independentemente do material do leito. No caso da palha de cana-de-açúcar e de resíduos de azeitona eram relativamente pequenas (900 - 1000 ° C). A redução da temperatura inicial de aglomeração é devida, principalmente, à maior concentração de óxidos alcalinos presentes nas cinzas, o que leva à formação de compostos de baixo ponto de fusão.	Universidade Anna, Índia,
Crescente de energia Cynara cardunculus	Areia de sílica	leito fluidizado.	Estudar defluidização tempo e o comportamento da aglomeração	condições ótimas (L / umf= 6)	areia de sílica aglomerada nas placas de forma indicaram menor do que os aglomerados formados no leito de sepiolite	(SERRANO et al., 2015), Universidade Carlos III de Madrid
	Sepiolite (Mg8Si12O30 (OH) 4 (OH2) 48H2	leito fluidizado.	Estudo defluidização tempo e comportamento de aglomeração.	condições ótimas (L / umf= 4)	A sepiolite mostraram um aumento considerável na defluidização tempo em comparação com a areia de sílica. Os peletes tinha uma forma cilíndrica e maior	

Biomassa	Material do leito	Gaseificador	Metas	Condições experimentais		Resultados	Referência
Mistura de serradura e de polietileno.	ND	leito fluidizado borbulhante.	Para avaliar o efeito de aglomeração de partícula	Ar, ER = 0,4-0,6. Variáveis: t e a quantidade do material do leito.		O teor de H2 e CO no gás aumenta como a aglomeração tem lugar, mas a concentração de CO2 diminui simultaneamente como teor de CH4 permanece constante. Quando ocorre a aglomeração do gaseificador atinge defluidização e o sistema de	(KUO; LIN; WEY, 2011b) Universidade Nacional Chung Hsing, em Taiwan

						leito fluidificado é transferido para um estado de funcionamento em leito fixo. Nesta condição, é mostrado um aumento na temperatura na superfície do leito de areia, o que favorece a reformação de metano reação (reação endotérmica) o aumento da produção de H ₂ e CO, por conseguinte, o poder calorífico inferior do gás de síntese produzido também aumenta.	
Sólidos.	ND	Leitos de fluidização borbulhar	Aponte a possível influência de forças hidrodinâmicas no leito de comportamento.	T = 700 - 1000 °C e gás superficial velocidades de 0,6 a 1,5 m / s.		A dinâmica do leito de alta temperatura foi influenciado pela variação na densidade do gás com a temperatura, por conseguinte, as alterações físicas e / ou físico-químicas das partículas, devido ao aumento de temperatura e a variação nas propriedades físicas do gás deve ser considerada na projeção e operação dos reatores.	(SHABANIAN; Chaouki, 2016) Polytechnique de Montreal, Canadá
madeira de resíduos.	areia de sílica - SiO ₂	ND	Para avaliar os efeitos da temperatura e utilização de aditivos na composição química do gás de síntese	ND		<p>conteúdo de hidrogênio aumentou com o aumento da temperatura, enquanto a concentração de CO, CO₂ e CH₄ diminuiu. A concentração de PAH tipos aromáticos são estáveis em torno de 100 mg / Nm³.</p> <p>A adição de CaO e Al₂O₃ favorece o aumento na produção de hidrogênio. A emissão de compostos PAH aumentou rapidamente</p>	JH Kuo, Wey, Lian, & Samaksaman, 2014) Chung Yuan Christian University, Taiwan,

						quando o leito de SiO ₂ não foi aditivo, mas quando o CaO e Al ₂ O ₃ foram adicionados durante o processo de defluidização compostos aromáticos foram adsorvidos.	
resíduo de azeitona, palha de trigo, madeira e capim- amarelo, salgueiro, capim- elefante e forragem de alfafa.	Magnesita- (MgCO ₃)	Pressurizado leito fluidizado borbulhante	Predição temperatura defluidização do leito de gaseificação em relação aos principais variáveis de funcionamento do sistema de conversão térmica.	Ar ou vapor e oxigênio.		Os testes não mostraram problemas de superlotação e defluidização. o comportamento observado era mais estável em relação à os leitos avaliados. Espera-se que a temperatura defluidização deste material é maior do que 900 ° C Este material mostrou um aumento na temperatura de fluidização de 100-150 ° C, com respeito ao leito de areia de quartzo.	(LILIEDAHL et al., 2011) Royal Institute of Technology, Suécia
	areia de quartzo	Pressurizado leito fluidizado borbulhante		Ar ou vapor e oxigênio.		temperatura defluidização varia entre 813-835 ° C	
	areia olivina	Pressurizado leito fluidizado borbulhante		Ar ou vapor e oxigênio.		temperatura defluidização varia entre 824-846 ° C	
palha de trigo	Mulita	leito fluidizado borbulhante	Para estudar a aglomeração das partículas	Ar como agente de gaseificação		temperatura de sinterização próxima a 750 ° C,	(MAC BHAIRD AN et al., 2014) University College Dublin, Irlanda

Biomassa	Material do leito	Gaseificador	Metas	Condições experimentais	Resultados	Referência
chips de pinho.	Dolomite - Glanshammar	borbulhamento fluido pressurizado D = 324 U = 2527.	Eles investigaram a capacidade anti ligação de diferentes materiais de leito	T = 870 ° C Vapor superaquecido.	Os dolomites um bom desempenho sem aglomeração observadas tendências.	(ZHOU; Rosen; Engvall, 2016)
	Dolomite - Quarto				No caso da Magnesita, a leito exibiu uma elevada tendência de aglomeração.	
	magnesita				A areia de sílica exibiu a mais grave aglomeração de todos os materiais do leito, mesmo quando as peças de bétula com um conteúdo baixo de silício foram alimentadas a uma temperatura relativamente baixa.	
	Areia de sílica.					KTH Royal Institute of Technology

Apêndice VI – Fases estáveis e substâncias formadas no diagrama de fases K₂O-SiO₂

Stable Phases

1	FToxid-SLAG	Slag-liq	oxide Al,As,B,Ba,Ca,Co,Cr,Cu,Fe,Ge,K,Mg,Mn,Na,Ni,P,Pb,Si,Sn,Sr,Ti,Zn,Zr+ dilute S (Mis.gap at high SiO ₂ , use option).
2	compound	K ₂ O(s)	pure substance K ₂ O_solid(s)
3	compound	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₂)	pure substance K ₂ Si ₂ O ₅ _solid-2(s ₂)
4	compound	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)	pure substance K ₂ Si ₂ O ₅ _solid-3(s ₃)
5	compound	K ₂ Si ₄ O ₉ (s)	pure substance K ₂ Si ₄ O ₉ _solid(s)
6	compound	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)	pure substance K ₂ Si ₄ O ₉ _solid-2(s ₂)
7	compound	K ₂ SiO ₃ (s)	pure substance K ₂ SiO ₃ _solid(s)
8	compound	K ₄ SiO ₄ (s)	pure substance K ₄ SiO ₄ _solid(s)
9	compound	SiO ₂ (s)	pure substance SiO ₂ _Quartz(l)(s)
10	compound	SiO ₂ (s ₂)	pure substance SiO ₂ _Quartz(h)(s ₂)
11	compound	SiO ₂ (s ₄)	pure substance SiO ₂ _Tridymite(h)(s ₄)
12	compound	SiO ₂ (s ₆)	pure substance SiO ₂ _Cristobalite(h)(s ₆)

Stoichiometric Phases - compounds and one-component solutions

	mole		TC (min)	TC (max)
1	0.0000	K ₂ O(s)	300.00	739.85
2	0.3333	K ₄ SiO ₄ (s)	300.00	909.19
3	0.5000	K ₂ SiO ₃ (s)	300.00	982.42
4	0.6667	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)	593.85	1042.27
5	0.6667	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₂)	300.00	593.85
6	0.8000	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)	591.85	774.70
7	0.8000	K ₂ Si ₄ O ₉ (s)	300.00	591.85
8	1.0000	SiO ₂ (s ₆)	1476.86	1722.62
9	1.0000	SiO ₂ (s)	300.00	574.83
10	1.0000	SiO ₂ (s ₂)	574.83	866.92
11	1.0000	SiO ₂ (s ₄)	866.92	1476.86

Phase Equilibria

1	1476.86 C	SiO ₂ (s ₆)(1.0)	<=>	Slag-liq#1(0,9324)	+	SiO ₂ (s ₄)(1.0)
2	866.92 C	SiO ₂ (s ₄)(1.0)	<=>	Slag-liq#1(0,8221)	+	SiO ₂ (s ₂)(1.0)
3	782.86 C	Slag-liq#1(0,5782)	<=>	K ₂ SiO ₃ (s)(0,5)	+	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)(0,6667)
4	772.32 C	Slag-liq#1(0,8109)	<=>	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)(0,8)	+	SiO ₂ (s ₂)(1.0)
5	755.04 C	Slag-liq#1(0,771)	<=>	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)(0,6667)	+	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)(0,8)
6	739.85 C	Slag-liq#1(0.0)	<=>	K ₂ O(s)(0.0)		
7	615.71 C	Slag-liq#1(0,204)	<=>	K ₂ O(s)(0.0)	+	K ₄ SiO ₄ (s)(0,3333)
8	593.85 C	K ₂ SiO ₃ (s)(0,5)	+	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)(0,8)	<=>	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)(0,6667)
9	591.85 C	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₂)(0,6667)	+	SiO ₂ (s ₂)(1.0)	<=>	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)(0,8)
10	583.70 C	Slag-liq#1(0,3943)	<=>	K ₄ SiO ₄ (s)(0,3333)	+	K ₂ SiO ₃ (s)(0,5)
11	574.83 C	SiO ₂ (s ₂)(1.0)	<=>	K ₂ Si ₄ O ₉ (s)(0,8)	+	SiO ₂ (s)(1.0)

Apêndice VII - Compostos de fase estável gerados no diagrama de fases SiO₂ – CaO

----- Stable Phases -----				
1	compound	SiO2(liq)	pure substance	SiO2_liquid(liq)
2	compound	Ca2SiO4(s)	pure substance	Ca2SiO4_Gamma(olivine(s)
3	compound	Ca2SiO4(s2)	pure substance	Ca2SiO4_Alpha-prime(s2)
4	compound	Ca2SiO4(s3)	pure substance	Ca2SiO4_Alpha(s3)
5	compound	Ca3Si2O7(s)	pure substance	Ca3Si2O7_Rankinite(s)
6	compound	Ca3SiO5(s)	pure substance	Ca3SiO5_Hatrurite(s)
7	compound	CaO(s)	pure substance	CaO_Lime(s)
8	compound	CaSiO3(s)	pure substance	CaSiO3_Wollastonite(s)
9	compound	CaSiO3(s2)	pure substance	CaSiO3_Ps-wollastonite(s2)
10	compound	SiO2(s)	pure substance	SiO2_Quartz(l)(s)
11	compound	SiO2(s2)	pure substance	SiO2_Quartz(h)(s2)
12	compound	SiO2(s4)	pure substance	SiO2_Tridymite(h)(s4)
13	compound	SiO2(s6)	pure substance	SiO2_Cristobalite(h)(s6)

Stoichiometric Phases - compounds and one-component solutions				
	mole		TC(min)	TC(max)
	-----		-----	-----
1	0.0000	CaO(s)	300.00	2000.00
2	0.2500	Ca3SiO5(s)	1299.64	1798.83
3	0.3333	Ca2SiO4(s)	300.00	846.86
4	0.3333	Ca2SiO4(s3)	1436.73	2000.00
5	0.3333	Ca2SiO4(s2)	846.86	1436.73
6	0.4000	Ca3Si2O7(s)	300.00	1468.08
7	0.5000	CaSiO3(s2)	1125.31	2000.00
8	0.5000	CaSiO3(s)	300.00	1125.31
9	1.0000	SiO2(s4)	866.92	1476.86
10	1.0000	SiO2(s6)	1476.86	1722.69
11	1.0000	SiO2(liq)	1722.69	2000.00
12	1.0000	SiO2(s)	300.00	574.83
13	1.0000	SiO2(s2)	574.83	866.92

Phase Equilibria				
1	1798.83 C	CaO(s) (0.0) + Ca2SiO4(s3) (0,3333)	<=>	Ca3SiO5(s) (0,25)
2	1722.69 C	SiO2(liq) (1.0) <=>	CaSiO3(s2) (0,5) + SiO2(s6) (1.0)	
3	1476.86 C	SiO2(s6) (1.0) <=>	CaSiO3(s2) (0,5) + SiO2(s4) (1.0)	
4	1468.08 C	Ca2SiO4(s3) (0,3333) + CaSiO3(s2) (0,5)	<=>	Ca3Si2O7(s) (0,4)
5	1436.73 C	Ca3SiO5(s) (0,25) + Ca3Si2O7(s) (0,4)	<=>	Ca2SiO4(s3) (0,3333)
6	1299.64 C	Ca3SiO5(s) (0,25) <=>	CaO(s) (0.0) + Ca2SiO4(s2) (0,3333)	
7	1125.31 C	Ca3Si2O7(s) (0,4) + SiO2(s4) (1.0)	<=>	CaSiO3(s2) (0,5)
8	866.92 C	SiO2(s4) (1.0) <=>	CaSiO3(s) (0,5) + SiO2(s2) (1.0)	
9	846.86 C	CaO(s) (0.0) + Ca3Si2O7(s) (0,4)	<=>	Ca2SiO4(s2) (0,3333)
10	574.83 C	SiO2(s2) (1.0) <=>	CaSiO3(s) (0,5) + SiO2(s) (1.0)	

Apêndice VIII - Compostos de fase estável gerados no diagrama de fases K₂O-H₂O

Stable Phases				

1	compound	K2O(liq)	pure substance	K2O_liquid(liq)
2	compound	K2O(s)	pure substance	K2O_solid(s)
3	compound	KOH(liq)	pure substance	KOH_liquid(liq)
4	compound	KOH(s2)	pure substance	KOH_solid(s2)
5	solution	gas_ideal	pure substances	database

Stoichiometric Phases - compounds and one-component solutions				

	mole		TC(min)	TC(max)
	----		-----	-----
1	0.0000	K2O(liq)	739.85	1552.13
2	0.0000	K2O(s)	300.00	739.85
3	0.5000	KOH(liq)	403.85	1317.11
4	0.5000	KOH(s2)	300.00	403.85

Phase Equilibria				

1	1552.13 C	gas_ideal(0.0)	+	(0.0) <=> K2O(liq) (0.0)
2	1301.47 C	gas_ideal(0,4695)	<=>	K2O(liq) (0.0) + KOH(liq) (0,5)
3	739.85 C	K2O(s) (0.0)	<=>	K2O(liq) (0.0) + KOH(liq) (0,5)
4	403.85 C	K2O(s) (0.0)	+	gas_ideal(1.0) <=> KOH(liq) (0,5)

 Apêndice IX - Compostos de fase estável gerados no diagrama de fases Na₂O-H₂O

Stable Phases

1	compound	K ₂ O(liq)	pure substance	K ₂ O_liquid(liq)
2	compound	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)	pure substance	K ₂ Si ₂ O ₅ _Solid-3(s ₃)
3	compound	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)	pure substance	K ₂ Si ₄ O ₉ _Solid-2(s ₂)
4	compound	K ₂ SiO ₃ (s)	pure substance	K ₂ SiO ₃ _solid(s)
5	compound	K ₄ SiO ₄ (s)	pure substance	K ₄ SiO ₄ _solid(s)
6	compound	SiO ₂ (liq)	pure substance	SiO ₂ _liquid(liq)
7	compound	SiO ₂ (s ₄)	pure substance	SiO ₂ _Tridymite(h)(s ₄)
8	compound	SiO ₂ (s ₆)	pure substance	SiO ₂ _Cristobalite(h)(s ₆)

Stoichiometric Phases - compounds and one-component solutions

	mole		TC (min)	TC (max)
	----		-----	-----
1	0.0000	SiO ₂ (liq)	1722.84	3000.00
2	0.0000	SiO ₂ (s ₄)	1000.00	1465.33
3	0.0000	SiO ₂ (s ₆)	1465.33	1722.84
4	0.2000	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)	1000.00	3000.00
5	0.3333	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)	1000.00	3000.00
6	0.5000	K ₂ SiO ₃ (s)	1000.00	3000.00
7	0.6667	K ₄ SiO ₄ (s)	1000.00	3000.00
8	1.0000	K ₂ O(liq)	1000.00	3000.00

Phase Equilibria

1	1722.84	C	SiO ₂ (liq) (0.0)	+	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂) (0,6667)	<=>	SiO ₂ (s ₆) (0.0)
2	1465.33	C	SiO ₂ (s ₄) (0.0)	<=>	SiO ₂ (s ₆) (0.0)	+	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂) (0,2)

Apêndice X - Compostos de fase estável gerados no diagrama de fases SiO₂-K₂O

Stable Phases

1	FTdemo-SLAG	Slag-liquid	oxide.- Miscibility gap at high SiO ₂ ; Al,As,B,Ca,Cr,Cu,Fe,K,Mg,Mn,Na,Ni,Pb,Si,Ti,Zn,Zr; dilute S,SO ₄ ,PO ₄ ,H ₂ O/OH,CO ₃ ,F,Cl,I
2	compound	H ₂ O(s)	pure substance H ₂ O_Ice(s)
3	compound	Na ₂ O(s)	pure substance Na ₂ O_Solid-A(s)
4	compound	Na ₂ O(s2)	pure substance Na ₂ O_Solid-B(s2)
5	compound	Na ₂ O(s3)	pure substance Na ₂ O_Solid-C(s3)
6	compound	NaOH(s2)	pure substance NaOH_solid(s2)

Stoichiometric Phases - compounds and one-component solutions

	mole		TC(min)	TC(max)
1	0.0000	Na ₂ O(s)	600.00	749.85
2	0.0000	Na ₂ O(s2)	749.85	969.85
3	0.0000	Na ₂ O(s3)	969.85	1131.84
4	0.5000	NaOH(s2)	600.00	2600.00
5	1.0000	H ₂ O(s)	600.00	2600.00

Phase Equilibria

1	1131.85 C	Slag-liquid(0.0)	<=>	Na ₂ O(s3) (0.0)
2	969.85 C	Na ₂ O(s2) (0.0)	<=>	Na ₂ O(s3) (0.0) + Slag-liquid(0,2063)
3	749.85 C	Na ₂ O(s) (0.0)	<=>	Na ₂ O(s2) (0.0) + Slag-liquid(0,2374)

Apêndice XI - Compostos de fase estável gerados no diagrama de fases CaO-K₂O

Stable Phases				

1	compound	CaO(liq)	pure substance	CaO_liquid(liq)
2	compound	CaO(s)	pure substance	CaO_Lime(s)
3	compound	K2O(liq)	pure substance	K2O_liquid(liq)

Stoichiometric Phases - compounds and one-component solutions				

	mole		TC (min)	TC (max)
	----		-----	-----
1	0.0000	CaO(liq)	2572.00	2572.00
2	0.0000	CaO(s)	1000.00	2572.00
3	1.0000	K2O(liq)	1000.00	2572.00

Phase Equilibria				

1	2572.00 C	CaO(liq) (0.0)	+	CaO(s) (0.0) <=> (0.0)

Apêndice XII - Compostos de fase estável gerados no diagrama de fases SiO₂ - K₂O

Stable Phases

1	FTdemo-SLAG	Slag-liquid	oxide.- Miscibility gap at high SiO ₂ ; Al,As,B,Ca,Cr,Cu,Fe,K,Mg,Mn,Na,Ni,Pb,Si,Ti,Zn,Zr; dilute S,SO ₄ ,PO ₄ ,H ₂ O/OH,CO ₃ ,F,Cl,I
2	compound	K ₂ O(s)	pure substance K ₂ O_solid(s)
3	compound	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)	pure substance K ₂ Si ₂ O ₅ _Solid-C(s ₃)
4	compound	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)	pure substance K ₂ Si ₄ O ₉ _Solid-B(s ₂)
5	compound	K ₂ SiO ₃ (s)	pure substance K ₂ SiO ₃ _solid(s)
6	compound	SiO ₂ (s ₂)	pure substance SiO ₂ _Quartz(h)(s ₂)
7	compound	SiO ₂ (s ₄)	pure substance SiO ₂ _Tridymite(h)(s ₄)
8	compound	SiO ₂ (s ₆)	pure substance SiO ₂ _Cristobalite(h)(s ₆)

Stoichiometric Phases - compounds and one-component solutions

	mole		TC(min)	TC(max)
1	0.0000	K ₂ O(s)	600.00	850.24
2	0.5000	K ₂ SiO ₃ (s)	600.00	977.05
3	0.6667	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)	600.00	1046.02
4	0.8000	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)	600.00	771.03
5	1.0000	SiO ₂ (s ₄)	866.94	1465.33
6	1.0000	SiO ₂ (s ₆)	1465.32	1722.76
7	1.0000	SiO ₂ (s ₂)	600.00	866.94

Phase Equilibria

1	1465.32 C	Slag-liquid(0,9357)	<=>	(0.0)	+	SiO ₂ (s ₄)(1.0)
2	866.94 C	SiO ₂ (s ₄)(1.0)	<=>	Slag-liquid(0,8205)	+	SiO ₂ (s ₂)(1.0)
3	782.09 C	Slag-liquid(0,5669)	<=>	K ₂ SiO ₃ (s)(0,5)	+	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)(0,6667)
4	769.38 C	Slag-liquid(0,8068)	<=>	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)(0,8)	+	SiO ₂ (s ₂)(1.0)
5	740.64 C	Slag-liquid(0,7724)	<=>	K ₂ Si ₂ O ₅ (s ₃)(0,6667)	+	K ₂ Si ₄ O ₉ (s ₂)(0,8)
6	739.85 C	Slag-liquid(0.0)	<=>	K ₂ O(s)(0.0)		

Resumo do esquema elétrico do projeto de automação do gaseificador e seus principais instrumentos de medição

A Figura 97 mostra o desenho esquemático do projeto de automação do gaseificador de leito fluidizado e seus principais componentes, sendo que a integração dos mesmos é feita através de interface IHM, com controle realizado através de CLP. A mistura de ar e vapor é introduzida no superaquecedor na parte inferior.

O projeto permite a injeção de misturas de agentes gaseificantes separadamente de misturas binárias de ar e vapor ou mesmo misturas de ar, vapor e oxigênio separadamente nas proporções desejadas através de ajustes dos parâmetros de entrada. Todas estas entradas são controladas através de válvulas proporcionais e medidores de vazão que permitem a injeção da vazão desejada de cada fluido.

A mistura superaquecida é introduzida na parte inferior denominada *plenum* e distribuída no leito fluidizado na parte inferior, passando pela placa de orifícios de modo a distribuir uniformemente a mistura dentro dos parâmetros hidrodinâmicos projetados para a fluidização do leito.

A biomassa é introduzida através de parafuso helicoidal, através de controle do conjunto motor redutor controlado via inversor de frequência. O leito fluidizado é aquecido através de dois fornos compostos de resistências elétricas e a temperatura controlada via CLP através de leituras de temperaturas com termopares instalados ao longo do eixo longitudinal do gaseificador.

Nesta condição, ocorrem as reações de gaseificação no interior do leito e os gases gerados são direcionados para o separador ciclônico a fim de eliminar os particulados e em seguida atravessam o trocador de calor com a finalidade de resfriar os gases a uma temperatura mínima de 380 °C , que representa o limite de leitura do medidor de vazão de gases.

Após resfriado, os gases produzidos são direcionados para o analisador de gases, onde a leitura dos percentuais de cada espécie é coletada, sendo assim possível efetuar as medições dos parâmetros de saída desejados, conforme as variáveis de entrada. A mostra a lista dos principais componentes adquiridos para a montagem e automação do reator.

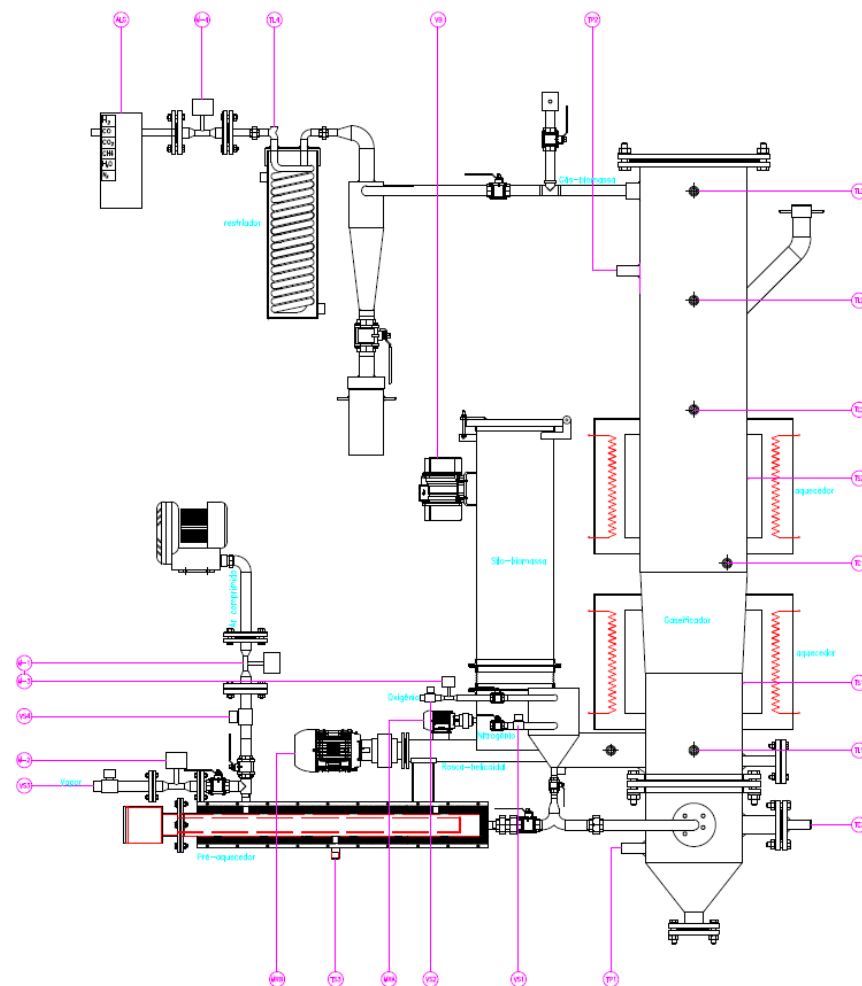


Figura 97 - Desenho esquemático do projeto de automação do gaseificador de leito fluidizado

	VB	1	Vibrador de biomassa opera temporizado	
	ALG	1	Analizador de gases,saida (4-20)mA, CO,CO ₂ ,H ₂ ,CH ₄ ,N ₂ ,H ₂ O	
	MRA	1	Moto redutor agitador de biomassa,funcionamento temporizado.	
	MRB	1	Moto redutor alimentação de biomassa controle inversão de frequencia.	
	M-1	1	Medidor de vazão de ar,saida de (4-20)mA.	
	M-2	1	Medidor de vazão de vapor,saida de (4-20)mA.	
	M-3	1	Medidor de vazão de oxigênio,saida de (4-20)mA.	
	M-4	1	Analizador de gases,saida (4-20)mA, CO,CO ₂ ,H ₂ ,CH ₄ ,N ₂ ,H ₂ O	
	VS-4	1	Valvula solenoide NF,libera entrada de nitrogênio,quando temperatura ,TC2>1000°C,desliga ventilador	
	VS-3	1	Valvula solenoide NA,libera entrada de nitrogênio,quando temperatura ,TC2>1000°C	
	VS-2	1	Valvula solenoide NA,libera entrada de nitrogênio,quando temperatura ,TC2>1000°C	
	VS-1	1	Valvula solenoide NF,libera entrada de nitrogênio,quando temperatura ,TC2>1000°C	
	TP-2	1	Transmissor de pressão-1 ,sinal de saida de 4-20 mA	
	TP-1	1	Transmissor de pressão-1 ,sinal de saida de 4-20 mA	
	TL4	1	Termopar tipo K,leitura da temperatura no ponto indicado	
	TL3	1	Termopar tipo K,leitura da temperatura no ponto indicado	
	TL2	1	Termopar tipo K,leitura da temperatura no ponto indicado	
	TL1	1	Termopar tipo K,leitura da temperatura no ponto indicado	
	TC3	1	Termopar tipo K, leitura da temperatura no ponto indicado	
	TC2	1	Termopar tipo K,controle da temperatura no interior reator faixa de (800-900)°C ,controle da potencia	
	TC1	1	Termopar tipo K,controle da temperatura no interior reator faixa de (800-900)°C ,controle da potencia	
	TS3	1	Termopar tipo K,seguranca do pre-aquecedor ar ,manter temperatura elem. resistivo (900-1000)°C	
	TS2	1	Termopar tipo K,seguranca do aquecedor 2,manter temperatura elem. resistivo (900-1000)°C	
	TS1	1	Termopar tipo K,seguranca do aquecedor 1,manter temperatura elem. resistivo (900-1000)°C	
POS.	IND.	QT	DENOMINAÇÃO	ESCALA
				1:5
UNIFEI-UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ- NEST				COLHA 2/2
	NOME	DATA	DENOMINAÇÃO: COMANDO E CONTROLE	COD. PRODUTO
PROJ.			GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO CAPACIDADE DE 38 Kw.th	-----
DES.				COD. PROJETO

Figura 98 – Lista de componentes do projeto de automação do gaseificador de leito fluidizado

Uma vez que foi necessário o cálculo de propriedades termodinâmicas, as quais variam com relação a temperatura e pressão, foi utilizado o suplemento *Coolprop*® para Excel® e Matlab®, para auxílio dos cálculos. Sua sintaxe é realizada da seguinte maneira (no caso do Matlab®, deve-se apenas trocar o sinal de igualdade por *CoolProp*.):

- Massa Específica: ‘=PropsSI (“Dmass”; "T"; top; "P"; pop; "HEOS:i")’;
- Viscosidade Dinâmica: ‘=PropsSI (“V”; "T"; top; "P"; pop; "HEOS:i”)’.

Onde:

T_{op} – temperatura de operação [K];

P_{op} – pressão de operação [Pa];

i – elemento (AIR para o ar; WATER para o vapor e OXYGEN para o oxigênio).